KOLLOID-ZEITSCHRIFT

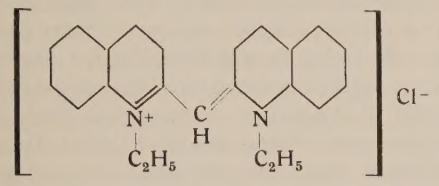
95. Band Juni 1941 Heft 3

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München (Vorst.: Prof. Dr. G. Scheibe).

Adsorption des Pseudoisozyanin-N-N′-diäthylchlorids am Glimmer.*)

Von Tibor Škerlak (München). (Eingegangen am 12. April 1941)

Aus Untersuchungen von G. Scheibe und Mitarbeitern geht hervor, daß einige Zyaninfarbstoffe, besonders das Pseudoisozyanin-N—N′-diäthylchlorid



(im folgendem nur „Pseudoisozyanin" genannt), in wässeriger Lösung eine konzentrations- und temperaturabhängige reversible, lediglich durch die Dispersionskräfte bedingte Polymerisation zeigen. Bei der Polymerisation legen sich die Farbstoffmoleküle — die sehr wahrscheinlich eben gebaut sind — flach aneinander, wodurch Fadenmoleküle entstehen, die eine starke Strömungsanisotropie zeigen. Bei der Polymerisation wird das Absorptionsspektrum grundlegend geändert; zu beiden in der nichtpolymeren Lösung des Pseudoisozyanins vorhandenen Banden bei ≈4900 und 5250 tritt eine neue, außerordentlich schmale Bande bei 5727 AE hinzu; an derselben Stelle erscheint eine starke Fluoreszenz. Die der Lichtanregung zugänglichen Elektronen aller das Polymerisat bildenden Moleküle sind zu einer Absorptionseinheit verschmolzen, die aller Wahrscheinlichkeit nach imstande ist, an beliebiger Stelle des Moleküls aufgenommene Energie rasch und verlustlos an eine andere Stelle des Polymerisats zu transportieren. — Die Eigenschaften solcher Polymerisate sind besonders für die optische Sensibilisierung photographischer Platten von Bedeutung; die Möglichkeit der Energiefortleitung erscheint aber z. B. auch für die Klärung der Assimilationsfrage wichtig.

Bei der physikalischen Chemie des Pseudoisozyanins ist eine Fülle grundlegender Fragen ungelöst. Zur Klärung der Verhältnisse, die sich bei der Adsorption des Pseudoisozyanins an Ionengittern einstellen, soll die vorliegende Arbeit beitragen.

*) D 91 (München 1941). XV. Mitteilung über „reversible Polymerisate" von G. Scheibe und Mitarbeitern. — Bisher sind erschienen: I. Angew. Chem. **49**, 563 (1936); II. Angew. Chem. **50**, 51 und 212 (1937); III. Angew. Chem. **52**, 631 (1939); IV. Naturwiss. **25**, 75 (1937); V. Naturwiss. **25**, 474 (1937); VI. Naturwiss. **25**, 795 (1937); VII. Naturwiss. **26**, 412/413 (1938); VIII. Naturwiss. **27**, 499 (1939); IX. Kolloid-Z. **82**, 1 (1938); X. Z. wiss. Photogr. **38**, 1 (1939); XI. Kolloid-Z. **92**, 35 (1940) [H. Ecker]; XII. Kolloid-Z. **92**, 299 (1940) und **93**, 28 (1940) [F. Katheder]; XIII. Z. wiss. Photogr. **39**, 18 (1940) [A. Schöntag]; XIV. Z. Elektrochem. **47**, 73 (1941).

Allgemeine Charakterisierung der Adsorptionserscheinungen.

Verschiedene Adsorptionstypen.

Im Laufe der Zeit haben sich die Auffassungen auch über die Adsorption geändert. Diese Entwicklung mag mitbestimmend gewesen sein, daß man in der Adsorptionsliteratur oft einer nicht übereinstimmenden Nomenklatur begegnet und manchmal auch abweichenden Vorstellungen über das Wesen des Adsorptionsvorganges. Deshalb erscheint vor der Behandlung der Adsorption des Pseudoisozyanins eine Definition des Adsorptionsbegriffes sowie die Besprechung einiger charakteristischer Adsorptionserscheinungen nützlich, zumal diese Stufe der Entwicklung unlängst scheinbar einen Abschluß fand.

Wir wollen unter der Adsorption jede Änderung der Konzentration eines Stoffes an der Grenzfläche zweier Phasen verstehen.

Unsere Definition ist rein phänomenologisch, da sie sich auf eine der Beobachtung unmittelbar zugängliche Zustandsgröße, nämlich die Konzentration bezieht. Sie ist keineswegs neu. Ähnlich hat Wo. Ostwald die Adsorption schon im Jahre 1909 definiert, was auch in seinem Adsorptionsgesetz[1]) zur Geltung kommt „Konzentrationserhöhungen an Oberflächen treten stets dann auf, wenn ein in diesen Oberflächen befindliches Potential irgendeiner Energieart durch Konzentrationserhöhung vermindert werden kann.

$$u = -f(c)\,\frac{dp}{dc},$$

u = adsorbierte Menge, p = irgendein Potential, c = Konzentration des Absorbendums, f = Konzentrationsfunktion des betreffenden Potentials."

Energetisch betrachtet besagt Ostwald's Satz natürlich nur, daß eine Adsorption eben dann verlaufen wird, wenn das nach dem II. Hauptsatz der Thermodynamik möglich ist; der Satz hat aber trotzdem eine praktische Bedeutung, u. a. deshalb, weil er auf das Auftreten verschiedener, die Adsorption verursachender Potentiale hin-

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden und Leipzig 1923); siehe auch A. v. Buzágh, Kolloidik (Dresden und Leipzig 1936), 175—176.

weist. Dementsprechend besagt unsere Definition auch folgendes: Der Begriff der Adsorption enthält keine Aussagen über die Kräfte, welche die Konzentrationserhöhungen verursachen.

Man könnte aber zu einer Charakterisierung der Adsorption auch auf anderen Wegen gelangen.

Man könnte z. B. sagen, daß für die Adsorption irgendeine besondere Kraft maßgebend sei und auf dieser Grundlage den Adsorptionsbegriff festlegen. Nun hat aber u. a. M. Volmer[2]) darauf hingewiesen, daß die neuere Entwicklung gezeigt hat, daß es keine besonderen Adsorptionskräfte gibt, daß vielmehr alle Arten von molekularen Anziehungskräften Adsorption verursachen können. Durch diese Erkenntnis hat ein alter Kampf sein Ende gefunden, nämlich ob die Adsorption eine „physikalische oder chemische"[3]) Erscheinung sei. Dabei hat es sich aber nicht nur um Worte gehandelt, man kann ja heute von einem prinzipiellen Unterschied zwischen beiden nicht sprechen, sondern um praktische Fragen, z. B. ist die Adsorptionsschicht mono- oder mehrmolekular; wird die Adsorption durch spezifische oder unspezifische Kräfte verursacht; wie hinge sie von der Temperatur ab? Die Erfahrung hat nun die Richtigkeit beider Auffassungen gezeigt; es gibt z. B. monomolekulare, in anderen Fällen mehrmolekulare[4]) Adsorptionsschichten; es kann sogar derselbe Stoff an gegebenem Adsorbens bei verschiedenen Bedingungen einmal mono- ein anderes Mal mehrmolekular adsorbiert werden. Die oben angeführte Erkenntnis läßt es unzweckmäßig erscheinen, von dem Adsorptionsbegriff diejenigen Fälle, in denen eine hauptvalenzmäßige (besonders homöopolare) Bindung vorliegt, als „Chemosorption"[5]) abzutrennen.

[2]) In: C. Ramsauer, Die Physik in regelmäßigen Berichten 1 (Leipzig 1936), 151.

[3]) Siehe bei A. v. Buzágh, Kolloidik (Dresden und Leipzig 1936), 209ff.

[4]) A. v. Buzágh, daselbst S. 206.

[5]) Wie das z. B. E. Hückel in seiner Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928) macht. Übrigens wird eben der Begriff der Chemosorption in verschiedenartigsten Bedeutungen verwendet, z. B. auch für den Fall von $CO_2 + CaO$, der deutlich die experimentelle Schwierigkeit zeigt, die Adsorption, Absorption und heterogene Reaktion zu unterscheiden. Zweifellos ist aber, daß in diesem Falle die Adsorption nur eine vorübergehende Rolle spielt, da die Reaktion weiter in das Innere fortschreitet und dadurch summarisch betrachtet die umgesetzte Menge eine Funktion der Masse, nicht aber der Oberfläche ist. — Nach anderen, z. B. P. Harteck (Z. Elektrochem. **44**, 468, 1938), ist die Chemosorption ein Unterbegriff der Adsorption, wobei sie die irreversible, „aktivierte" Adsorption bedeutet.

Eine andere Möglichkeit, die Adsorption zu charakterisieren, ergibt sich durch die Betrachtung des Zustandes der adsorbierten Teilchen. In vielen Fällen zeigte sich, daß die letzteren in der Adsorptionsschicht eine Beweglichkeit besitzen, die so groß sein kann, daß man berechtigt ist, von einem zweidimensionalen Gas zu sprechen, wobei man für das letztere sogar eine Zustandsgleichung angeben kann. Dieser Beweglichkeit kommt oft eine große Rolle zu, z. B. bei der heterogenen Katalyse oder bei Kristallisationserscheinungen. Man kann auch beweisen, daß die Oberfläche fester Stoffe oft eine Adsorptionsschicht darstellt, in der die Moleküle des betreffenden Stoffes adsorbiert und beweglich sind. Hierher gehört z. B. das von M. Volmer[6]) untersuchte Beispiel des Benzophenons. Trotz der Wichtigkeit dieser Beweglichkeit erscheint mir aber eine allgemeine Charakterisierung des Adsorptionszustandes auf ihrer Grundlage gefährlich, da die Beweglichkeit an eine Mindesttemperatur gebunden, konzentrationsabhängig und stark von der Bindungsart abhängig ist. Hier sei z. B. nur die Rolle der Temperatur erörtert.

Es gibt keine feste Oberfläche, bei der die von derselben ausgehenden Bindungskräfte nicht von der Anordnung der Atome abhängig wären; bei kristallinischen Oberflächen ist die Bindungsenergie eines adsorbierten Teilchens eine periodische Funktion der Oberfläche, d. h., bewegt man ein adsorbiertes Teilchen z. B. auf einer Geraden in der Oberfläche, die der Anordnung der Atome im Gitter entspricht, dann wird das Teilchen periodisch stärker oder schwächer gebunden, je nachdem, was für eine Lage es in bezug auf die Gitteratome einnimmt. Erfolgt z. B. die Adsorption auf Grund der Dispersionskräfte, so ist die Bindungsenergie zwischen zwei Oberflächenatomen größer, als wenn das adsorbierte Teilchen sich gerade oberhalb eines Atoms befindet[7]). Um von einer Stelle, wo die Bindungsenergie groß ist (Potentialmulde) zur anderen zu gelangen, muß das Teilchen einen Mindestbetrag an kinetischer Energie besitzen, der ausreicht, um den zwischenliegenden Potentialberg zu überwinden, wobei diese kinetische Energie natürlich von der Temperaturbewegung herstammt. Ob nun die Temperaturbewegung imstande ist, solche Potentialberge zu überwinden, bzw. wie weit das Teilchen gegen den Potentialberg überhaupt anlaufen kann,

[6]) Siehe z. B. M. Volmer und G. Adhikari, Z. physik. Chem. **119**, 46 (1926).

[7]) Vgl. J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **28**, 333 (1932); zitiert bei J. H. de Boer, Z. Elektrochem. **44**, 488 (1938).

as hängt ab von der Temperatur, der Bindungs-rt und der Konzentration der Teilchen in der dsorptionsschicht. Da aber die Unterschiede in er Bindungsenergie entlang der Oberfläche im lgemeinen viel kleiner sind wie die Adsorptions-nergie [Zahlenangaben gab z. B. I. Langmuir[8])], ann man damit rechnen, daß bei genügend hoher emperatur im allgemeinen bei jeder Bindungsart ne Bewegung in der Adsorptionsschicht ein-reten wird, andererseits wird sie bei genügend efer Temperatur bei allen auch praktisch auf-ören. So zeigen die an W hauptvalenzmäßig ge-undenen O-Atome bei 1400° nach J. A. Be-her[9]) eine lebhafte Wanderung, andererseits ann man aber annehmen, daß sogar die nur urch den Dispersionseffekt adsorbierten Edelgase n Kohle bei sehr tiefen Temperaturen keine Be-egung zeigen werden, auch dann, wenn nur eringe Teile der Oberfläche besetzt sind.

Nach dem Gesagten erscheint die Ostwald-che Definition heute die brauchbarste zu sein, umal in manchen Fällen eine genaue Charakteri-ierung des Zustandes bzw. der Bindungskräfte on vornherein schwer ist. Es ist eben die Auf-abe eingehender Untersuchung, von Fall zu Fall u entscheiden, durch welche Bindungsart die dsorption verursacht ist. Es seien hier einige ntersuchte Fälle genannt[10]).

Ionenadsorption ist für die Bindung von Cl' nd Br' am Silberbromid maßgebend — wenig-tens, nachdem die Ionen sich schon nahe am itter befinden. Zuerst beruht sogar die Ad-orption eines Ions auf dem Dispersionseffekt s. unten ad 2.) und bei de Boer[11]) elektro-tatische Anziehung permanenter Dipole im Falle on Wasser am CaF_2-Gitter; elektrostatische An-iehung eines induzierten Dipols bei der Adsorp-ion der Jodmoleküle an aktiven Stellen des CaF_2; einer Dispersionseffekt ist zwischen He oder A nd Kohle wirksam. O_2 wird von W bei tiefen emperaturen mit Dispersionskräften, bei Tem-eraturerhöhung („aktivierte Adsorption") mit tombindungen gebunden, wobei das Oxyd einen ipol besitzt — O trägt die negative Ladung. ine reine Adsorption Metall-Metall liegt im Falle on Cs/W vor, wobei Cs als Ion gebunden wird.

Drei von den angeführten Beispielen bedürfen iner Klärung.

1. Die elektrostatische Feldstärke einer NaCl-Würfelfläche (Gittertyp von AgBr) ist unmittelbar über einem Ion sehr stark und nach dem Coulomb'schen Gesetz gegeben.

$$f = \frac{q}{r^2},$$

(q = Ladung, r = Abstand). Da sich aber den anziehenden Kräften die „abstoßenden" der gleichnamigen Ladungen überlagern, muß diese Formel nach E. Hückel[12]) schon im Abstand $r = \frac{a}{2}$ (a = Gitterkonstante, also in unserem Falle die Entfernung von je zwei Natrium- bzw. Chlorionen, die 5,6 AE beträgt) durch folgende ersetzt werden

$$f = \frac{q}{a^2} \cdot 2\pi \cdot 16 \cdot e^{-2\pi\sqrt{2} \cdot \frac{r}{a}}.$$

Das Feld fällt also von $r = \frac{a}{2}$ mit einer negativen Potenz von e und ist im Abstand $r = a$ praktisch zu vernachlässigen. Ganz anders bei

2. den Dispersionskräften. Nach F. London[13]) beträgt die Adsorptionsenergie eines im Abstand d auf Grund des Dispersionseffektes von einer ausgedehnten Fläche adsorbierten Teilchens (Index 1)

$$Q = \frac{N \cdot \pi \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot J_1 \cdot J_2}{d^3 \cdot (J_1 + J_2) \cdot 4},$$

N = Zahl der Atome des Adsorbens pro ccm, α = Polarisierbarkeit, J = charakteristische Energiegrößen, für die man die Ionisierungsspannungen einsetzen kann. Sie gilt nur für Entfernungen, die größer sind als der Abstand zwischen 2 Adsorbensatomen, also

$$d > \frac{1}{\sqrt[3]{N}}$$

und besagt praktisch, daß bei der Adsorption die Bindungsenergie des Dispersionseffektes mit d^{-3} fällt. Entsprechend wirken nach London[13]) im allgemeinen die Dispersionskräfte einer Fläche viel weiter als die Ionenkräfte.

3. Bei vielen Gasen tritt bei tiefen Temperaturen eine Adsorption auf Grund der Dispersionskräfte auf, wobei sie molekular gebunden werden, bei höheren Temperaturen ist aber die Adsorption mit einer Dissoziation in Atome und der Bildung einer Atomverbindung verbunden. Der letzte Fall erfolgt nur, wenn die Temperatur-

[8]) J. Franklin-Inst. **217**, 543 (1934); zitiert nach de Boer, siehe Fußnote 7.

[9]) Zitiert nach de Boer, siehe Fußnote 7.

[10]) Meistens entnommen bei J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen (Leipzig 1937), siehe auch I. Langmuir's Nobel-vortrag, Angew. Chem. **46**, 719 (1933).

[11]) Siehe Fußnote 9, S. 31.

[12]) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928), 126; zitiert bei de Boer, siehe Fußnote 10.

[13]) Z. physik. Chem. Abt. B **11**, 222 (1931).

bewegung der Moleküle eine Überwindung eines Aktivierungsberges ermöglicht, weshalb er nach H. S. Taylor[13]) als „aktivierte Adsorption" bezeichnet wird. Die Verhältnisse können sehr anschaulich mit Potentialkurven[14]) gedeutet werden. Auch Metalle können aktiviert adsorbiert werden, wobei oft eine Ionisation eintritt. Die Dissoziations- sowie Ionisierungsenergie sind in solchen Fällen durch den Adsorptionsvorgang beträchtlich erniedrigt.

Es sei endlich erwähnt, daß bei Adsorptionserscheinungen selbstverständlich auch die abstoßenden Kräfte eine wichtige Rolle spielen, die dann zur Geltung kommen, wenn zwei Atome oder Moleküle sich gegenseitig stark nähern; dieselben Kräfte sind in erster Linie für den kinetischen Stoßquerschnitt maßgebend.

Die polymere Adsorption.

Gibt man einen Tropfen einer wässerigen $3 \cdot 10^{-3}$-Pseudoisozyaninlösung zwischen zwei frischgespaltene Glimmerplatten, so ist mit dem Handspektroskop plötzlich[15]) eine scharfe, von dem „reversiblen Polymerisationsvorgang" bekannte Absorptionsbande festzustellen. Nachdem in wässeriger Lösung die Polymerisationsbande erst bei einer Konzentration von $7 \cdot 10^{-3}$ beobachtbar ist, kann das Auftreten der schmalen Bande nur so gedeutet werden, daß durch die Einwirkung des Glimmers die Polymerisation erzwungen wurde. Auf welche Weise?

Es mußte jedenfalls unbedingt eine lokale Konzentrationserhöhung des Farbstoffes stattgefunden haben. Man kann dafür im gegebenen Fall heute nur zwei (bzw. drei) Möglichkeiten diskutieren 1. Die Bestandteile der festen Oberfläche haben sich in Wasser gelöst und salzen den Farbstoff aus. Das ist tatsächlich der Fall, wenn man — anstatt Glimmer — Gips nimmt. Dann beobachtet man folgendes: a) Beim Zusatz von einem Tropfen $5 \cdot 10^{-3}$ Pseudoisozyaninlösung zwischen zwei frischgespaltenen Gipsplatten ist mit dem Handspektroskop das Auftreten der schmalen Bande festzustellen. (Mit $3{,}4 \cdot 10^{-3}$-Lösung ist die Bande schon viel schwächer zu beobachten und bei $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ überhaupt nicht mehr.) b) Dieselbe Bande tritt aber auch auf, wenn man z. B. zu 3 ccm einer $5 \cdot 10^{-3}$-Pseudoisozyaninlösung 0,5 ccm gesättigter Gipslösung (hergestellt durch Lösen von natürlichem Gips) im Reagenzglas[16]) zugibt. Das Auftreten der polymeren Bande in der Lösung durch Gipszusatz ist ebenso konzentrationsabhängig, wie das Auftreten der neuen Bande am festen Gips. Bei einer Farbstoffkonzentration (nach Gipszugabe) von rund $4 \cdot 10^{-3}$ ist die Bande noch deutlich, bei rund $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ aber nicht mehr zu beobachten. c) Gibt man in eine $5{,}5 \cdot 10^{-3}$ Pseudoisozyaninlösung eine Gipsplatte, so ist in einigen Tagen die Gesamtlösung gelatiniert; sie zeigt natürlich die Fluoreszenz und die polymere Bande. Der Einfluß des Gipses blieb also nicht auf dessen Oberfläche beschränkt, sondern breitete sich im ganzen zur Verfügung stehenden Raum aus.

Diese Möglichkeit ist aber beim Glimmer von vornherein ausgeschlossen, da Glimmer in Wasser praktisch unlöslich ist. Außerdem ergeben Konzentrationsbestimmungen — wie noch gezeigt wird — daß der Farbstoff an der Glimmeroberfläche angereichert wird, wobei die Abhängigkeit der aufgenommenen Menge von der Konzentration in der Lösung in gewissem Gebiet durch eine Ostwald - Boederker'sche Adsorptionsformel wiedergegeben werden kann. Wir nehmen also an, daß hier die Möglichkeit 2. vorliegt Es trat am Glimmer eine, die Polymerisation erzwingende Adsorption ein. (Die dritte Möglichkeit, daß die Fälle 1. und 2. gleichzeitig vorhanden sind, scheidet bei reinem Glimmer natürlich aus, weil der Fall 1. ausgeschlossen ist.)

Die „polymere Adsorption" ist durch G. Scheibe[17]) und Mitarbeiter entdeckt und bearbeitet worden. Es ergab sich dabei bis zum Anfang der vorliegenden Arbeit hauptsächlich folgendes:

Die Bande der polymeren Adsorption ist der „Polymerisationsbande" in wässeriger Lösung ähnlich, aber in der Lage verschoben[18]) (am

[14]) Siehe z. B. J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **28**, 247 (1932).

[15]) Dadurch ist die Vermutung einer Eintrocknung von vornherein ausgeschlossen.

[16]) Das Reagenzglas darf von Fettspuren (z.B. durch heißen Alkohol) nicht befreit werden, da sich dann den beschriebenen Erscheinungen noch eine polymere Adsorption am Glas überlagern kann.

[17]) G. Scheibe, Naturwiss. **25**, 75 (1937); Kolloid-Z. **82**, 1 (1938); Angew. Chem. **52**, 631 (1939). — Die Adsorption der Zyaninfarbstoffe an Silberhalogeniden ist u. a. auch von S. E. Sheppard und Mitarbeitern eingehend untersucht worden. Sie werden noch an entsprechenden Stellen zitiert; eine Zusammenstellung der wichtigsten Literatur siehe bei J. Götze und H. Socher, Zum Problem der Sensibilisierung des Halogensilbers durch Zyaninfarbstoffe (Berlin 1940), Beiheft Nr. 40 des V. d. Ch.

[18]) Nach unveröffentlichten Versuchen von R. Schiffmann ist die Lage der Bande der polymeren Adsorption am Glimmer bei verschieden substituierten Pseudoisozyaninen konstitutionsabhängig und kann gegen die polymere Bande in wässeriger Lösung nach kürzeren oder längeren Wellenlängen verschoben sein.

immer liegt sie bei 5790 AE gegenüber 5727 in sseriger Lösung) und ihre Extinktion erreicht en Maximalwert[19]). Die polymere Adsorption nicht nur auf Glimmer beschränkt. Die Lage r Bande und die Höhe der maximalen Extink- n hängt vom Adsorbens ab. Eine polymere dsorption wurde z. B. noch am Quarz und Glas[19]) stgestellt, dagegen tritt am Flußspat und Poly- yrol keine polymere Adsorption auf[20]).

Diese Tatsache erklärt sich im Sinne heibe's folgendermaßen. Die Polymerisation nn durch die Adsorption nur dann erzwungen erden, wenn das Adsorbens eine Ionen- oder ipoloberfläche hat. Die Farbstoffionen werden ektrostatisch gebunden, wobei die die Polymeri- tion verursachenden Dispersionskräfte zwischen en einzelnen Farbstoffionen völlig zur Wirkung elangen können. Am Polystyrol sind solche adungen nicht vorhanden; es tritt also ent- eder keine Adsorption auf oder eine auf Grund er Dispersionskräfte[21]). Das letzte heißt aber, aß sich hier die Farbstoffionen mit ihrem ganzen Kohlenwasserstoffrest an die Oberfläche legen. ine Polymerisation zwischen so flach an der berfläche anliegenden Farbstoffionen ist aber usgeschlossen. — Flußspat ist als Beispiel dafür ngeführt, daß nicht alle Ionengitter imstande ind, das Auftreten der polymeren Bande zu ver- rsachen.

Der Glimmer schien wegen seiner idealen spaltbarkeit, die eine Herstellung stets frischer berflächen ermöglicht, für das Studium der eschriebenen Adsorptionserscheinungen beson- ers geeignet. Die Aufgabe dieser Arbeit ar also, eine experimentell begründete orstellung über die Adsorption am Glim- er zu entwickeln. Im Vordergrund standen abei optische Untersuchungen. Sie erschienen eshalb wichtig, weil man von vornherein mit der öglichkeit zu rechnen hatte, daß bei der Adsorp- ion die Teilchen irgendwie ausgerichtet werden. in Zustand höherer Ordnung läßt aber oft all- emeine Gesetzmäßigkeiten viel leichter erken- en. Es sei aber betont, daß der Schwerpunkt der Untersuchungen am Pseudoisozyanin lag; es sind bei der Adsorption nur die Momente eingehend behandelt worden, die für die allgemeine physikalische Chemie des Pseudoisozyanins interessant erscheinen, dagegen wurden die Erscheinungen, die lediglich nur vom Adsorptionsstandpunkt interessant sind, nur flüchtig behandelt.

Methodik der Adsorptionsversuche am Glimmer.

Es sind Adsorptionsversuche mit Glimmerplatten und pulverisiertem Glimmer ausgeführt worden. Die ersten dienten hauptsächlich zur Verfolgung der Konzentrations- und der Temperaturabhängigkeit der Extinktion der polymeren Adsorption, zum genauen Studium der Lichtabsorption des adsorbierten Farbstoffes und zur Bestimmung der von einem Farbstoffmolekül besetzten Fläche. Mit Glimmerpulver war die Aufzeichnung und teilweise formelmäßige Darstellung der Adsorptionsisotherme möglich — auch in Gebieten, wo keine polymere Adsorption stattfindet — und dadurch ein direkter Beweis für das Vorhandensein einer Adsorption erbracht. Die Reversibilität, Reproduzierbarkeit der Versuche und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wurden nach beiden Methoden untersucht.

Das Ausgangsmaterial des Adsorbens stellten in allen Fällen mehr oder weniger durchsichtige Glimmerplatten dar, teils im Handel gekauft, teils alten Kondensatoren entnommen. Rein äußerlich unterschieden sie sich in der Farbe; es gab eine farblose, eine grünliche und eine bräunliche Sorte, die aber in der Adsorption keine wesentlichen Unterschiede zeigten. Handelte es sich um die Versuche mit Glimmerplatten, so wurde eine entsprechende Fläche mit der Schere ausgeschnitten und stets frisch gespalten, indem man mit einer kleinen Messerklinge in eine Spaltfläche der Platte eindrang und mit dem eingedrungenen Messer dem Glimmerumfange entlang herumfuhr. Dadurch wurde eine Verkratzung oder Verunreinigung des Inneren der Fläche vermieden, leider verursachte aber diese Art der Spaltung oft eine Aufwölbung äußerst feiner, die Spaltfläche unmittelbar umgebender Glimmerschichten, aber gewöhnlich nur an kleineren Bezirken, wodurch Blasen entstehen, oft aber auch ganz dünne, mit dem Auge kaum merkliche, locker anliegende Schichten, die an derselben Stelle eine Verdoppelung der Adsorption verursachen. Die durch das Einschieben des Messers hervorgerufenen Spannungen breiten sich im Glimmer aus und verursachen auch in den um-

[19]) Dieser Maximalwert scheint konstitutionsbgängig zu sein, es fehlen aber noch diesbezügliche ystematische Untersuchungen. Die polymere Bande t aber am Glas und SiO_2 oft verwaschen. — Es ist nteressant, daß am pulverisierten Silikagel wohl ine starke Adsorption stattfindet, dabei ist aber it dem Handspektroskop die polymere Bande nicht stzustellen.

[20]) G. Scheibe, Kolloid-Z. 82, 1 (1938). — iehe besonders die Tabelle II auf S. 12.

[21]) Mit der Wirkung im Polystyrol durch die arbstoffionen induzierter Dipole kann man praktisch icht rechnen.

gebenden Schichten mehr oder weniger starke Spaltungen; der nie ganz regelmäßige Bau des Kristalles wird dabei eine wesentliche Rolle spielen. Die „ideale" Spaltbarkeit des Glimmers macht sich auch insofern störend bemerkbar, weil ein großer Prozentsatz des Glimmers von vornherein teilweise durchgespalten (also auch unrein) ist, teilweise aber viel Blasen enthält, wodurch die Durchsichtigkeit verlorengeht. Wenn man auch berücksichtigt, daß beim Spalten in der Spaltfläche oft Risse entstehen, die eine visuelle Absorptionsmessung ebenso stören, dann wird verständlich, daß die „Ausbeute" der Glimmerspaltung — so zeitlich wie im Material — sehr schlecht ist.

Die gespaltenen Glimmerplatten sind in zwei Formen verwendet worden. Man hat entweder eine beiderseitig frischgespaltene Platte aus dem Inneren des Glimmers herausgenommen und in einer Küvette zur Lösung gegeben, oder aber es wurde eine Glimmerplatte in der Mitte durchgespalten und in diese Spaltfläche ein Tropfen Farbstofflösung gebracht. Die erste Methode hat die Nachteile, daß sich dadurch noch die Adsorption an der Küvette überlagern kann; außerdem bestehen Schwierigkeiten beim Trocknen der Küvetten. Das Trocknen im Trockenschrank ist zeitraubend; die Verwendung von Alkohol und Äther ist wegen des Fettgehalts des Äthers ausgeschlossen; deshalb wurde die Küvette gewöhnlich nach dem Reinigen mit einem reinen, weichen Tuch getrocknet, wobei aber z. B. das Glas der Tauchküvette elektrisch wurde und aus dem Tuch Faserstaub zurückhielt, weshalb noch ein Auswaschen der Küvette und des Eintauchstabes mit der zu verwendenden Farbstofflösung notwendig war — leider —, da die zur Verfügung stehenden Pseudoisozyaninmengen gering sind. Bei der zweiten Art der Versuche ist gewöhnlich vor der eigentlichen Spaltung die untere und obere Schicht des Glimmers weggespalten worden, weil sie oft fleckig ist.

Das Glimmerpulver wurde hergestellt durch Mahlen von Glimmerplatten, deren oberste Schichten abgespalten wurden, in einer Porzellankugelmühle. Sie wurde zuerst öfters mit destilliertem Wasser und Alkohol gereinigt und an der Luft getrocknet. Das gewonnene Pulver wurde durch ein Kupferdrahtsieb mit einem inneren Porendurchmesser von 0,100 mm durchgesiebt; es sind nur vielleicht 10 Proz. am Sieb geblieben. Auf einer Verwendung einer genauer definierten Fraktion — z. B. mit Durchmesser zwischen 0,100—0,075 mm wurde verzichtet, weil man sie sehr schwer herstellen kann, außerdem würden aber mit Sicherheit an größeren Teilchen kleine haften und dadurch irgendwelche Berechnungen aus der Teilchengröße illusorisch machen. — Das Glimmerpulver wurde zur Farbstofflösung gegeben, geschüttelt, nach der Einstellung des Gleichgewichtes zentrifugiert und die Konzentration des Farbstoffes in der Lösung kolorimetrisch bestimmt, woraus sich die adsorbierte Menge errechnet. Die Anwendbarkeit dieser indirekten Methode ist auch durch direkte kolorimetrische Bestimmung der adsorbierten Menge bestätigt.

Als Farbstoff-Ausgangsmaterial dienten die in der organisch-chemischen Abteilung des Scheibe'schen Instituts hergestellten besten Fraktionen des Pseudoisozyanins. Sie sind mikroanalytisch geprüft und ihrer Formel meist zu 99 Proz. entsprechend gefunden. Der Rest ist vorwiegend Wasser. Auf einen minimalen Zusatz anderer Verunreinigungen konnte in einigen Fällen daraus geschlossen werden, daß sich der Farbstoff nicht immer klar gelöst (es schienen äußerst kleine Mengen von Filtrierpapier anwesend zu sein) und in einigen Fällen sich ein ganz feiner, kaum sichtbarer Niederschlag (Silberhalogenide?) ausgeschieden hat. Die Farbstofflösungen wurden unterVerwendung von destilliertem Wasser bereitet, das noch einmal über $KMnO_4$ durch einen Quarzkühler destilliert wurde. Die Gefäße waren mit Chromschwefelsäure und durch Ausdämpfen mit Wasser sowie wiederholtem Auswaschen mit doppelt destilliertem Wasser gereinigt.

Pufferlösungen wurden bei den Adsorptionsversuchen nicht verwendet, um durch eine eventuelle Adsorption des Puffers am Ionengitter sowie eine eventuelle Ausfällung des Farbstoffes Komplikationen zu vermeiden. Es kann aber natürlich sein, daß man nicht störende Puffer finden könnte.

Einzelheiten der Methodik werden noch an entsprechenden Stellen besprochen.

Versuche mit Glimmerplatten und ihre Deutung.

a) Apparatives und Prinzipielles zu den Extinktionsmessungen. Da diese Versuche meistens mit Extinktionsmessungen verbunden waren, sollen kurz die angewandten Spektralphotometer und die mit ihnen gesammelte Erfahrung besprochen werden. Es wurden dem Zweck entsprechend zwei verschiedene Monochromatoren sowie zwei verschiedene Anordnungen zum Vergleich von Lichtintensitäten gegenseitig kombiniert. Zur Herstellung spektral „reinen"

ichtes diente entweder eine durch H. Ecker[22]) eschriebene und diskutierte Apparatur mit einem uess-Doppelprismen-Monochromator oder ein neuer, sehr lichtstarker Monochromator" der a. Leitz. Die erste hat ein größeres Auflösungsermögen, aber geringere Lichtstärke wie die weite. Der Leitz-Monochromator wurde also esonders dann verwendet, wenn es auf stark bsorbierende Schichten oder auf Arbeiten in veniger günstigem Spektralbereich (Blau) ankam.

Als Photometer wurde entweder das „Leifo" er Fa. Leitz oder aber eine S. A. F. Selensperrschichtphotozelle, Modell C, in Verbindung nit einem Ruhstat-Spiegelgalvanometer verendet (Empfindlichkeit 1 mm/10^{-9} Amp. in m Entfernung). Beiden gemeinsam ist, daß sie ie Messung der Extinktion

$$\varepsilon \equiv \log \frac{J_{0(\nu)}}{J_\nu},$$

$J_{0(\nu)}$ = eingestrahlter Lichtstrom der Frequenz , $J_{(\nu)}$ = Lichtstrom nach Durchgang durch die Materie) in zwei Stufen durchführen. 1. Man bestimmt die Extinktion des Gesamtsystems

$$\varepsilon' \equiv \log \frac{J_0}{J}$$

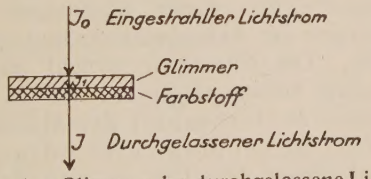
z. B. Glimmer + Farbstoff), darauf aber die des Trägers (Glimmer) allein,

$$\varepsilon_0 \equiv \log \frac{J_0}{J_1},$$

voraus für die Extinktion des reinen Farbstoffes

$$\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon_0$$

olgt. Denken wir uns nämlich (Fig. 1) die Licht-



J_1 = für den Glimmer der durchgelassene Lichtstrom / für den Farbstoff der einfallende Lichtstrom

Fig. 1. Additivität der Extinktionen. „Nullpunkt" des Photometers.

chwächung zuerst durch den Glimmer, dann durch den Farbstoff bedingt, so ist die Extinktion des letzten definitionsmäßig

$$\varepsilon \equiv \log \frac{J_1}{J} = \log \frac{J_0}{J} \cdot \frac{J_1}{J_0} = \log \left[\frac{J_0}{J} : \frac{J_0}{J_1} \right].$$

Die Extinktion ε_0 wird als „Nullpunkt" bezeichnet. — Mit der Photozelle bestimmt man die den Lichtströmen J_0, J_1 und J proportionale Galvanometerausschläge. — Für die Messung des Nullpunktes mußte die gespaltene und angefärbte Glimmerplatte nachträglich mit Salzsäure entfärbt, ausgewaschen und mit Wasser als Zwischenmedium photometriert werden. ε_0 mußte im ganzen zu untersuchenden Spektralgebiet bestimmt werden, besonders deshalb, weil Glimmer oft eine Eigenabsorption besitzt.

Auf die Besonderheiten der von Ecker beschriebenen Anordnung sei hier nicht eingegangen, da das schon Ecker[22]) getan hat. Es sei nur kurz der Einfluß des „falschen Lichtes" besprochen. Wie Ecker schon gezeigt hat, ist die Extinktion einer Astraphloxinlösung bei $\lambda = 5400$ AE nur bis $\varepsilon = 1{,}2$ der Schichtdicke proportional; bei höheren Schichtdicken (also ε-Werten über 1,2) ist ε niedrigerer als das Lambert'sche Gesetz voraussieht. Der Grund dafür ist der, daß in den Photometer vom Monochromator auch Licht „falscher", unerwünschter Wellenlänge fällt. Mit je höheren Extinktionen man arbeitet, desto stärker ist der Einfluß des falschen Lichtes (was man auch theoretisch sehr leicht zeigen kann). Deshalb nahm Ecker für seine Apparatur nur das Arbeiten bis $\varepsilon = 1{,}2$ als einwandfrei an. Dieses falsche Licht wurde nun näher untersucht. Beobachtet man mit dem Handspektroskop das Monochromatorlicht, so erscheint es im Gebiet etwa zwischen 5400 und 5800, am besten vielleicht bei 5500, spektral rein; geht man aber nach Blau oder Rot, so ist das falsche Licht schon mit dem Handspektroskop feststellbar. Entsprechend fand Ecker bei 5400 AE eine Abweichung vom Lambert'schen Gesetz erst über $\varepsilon = 1{,}2$; auch eine Neodymchloridlösung zeigt bei 5752 AE bis $\varepsilon = 1{,}25$ (höhere Extinktionen wurden leider nicht gemessen) ebenso eine Proportionalität der Extinktion mit der Schichtdicke und ein Übereinstimmen der Extinktion ohne und mit einem Orangefarbfilter. Dagegen ergab eine alkoholische $4{,}7 \cdot 10^{-5}$-Dibenzo-dibenzthiazol-Pseudoiso-zyaninlösung (Schichtdicke 5,03 mm) bei 4550 ohne Blaufilter z. B. eine Extinktion von 1,01, mit Blaufilter aber 1,51; und ein bläulichgrünes Filter als Objekt im Leifo zeigte bei 6500 AE eine Extinktion von 1,43, d. h. es gehen mindestens[23]) 3,7 Proz. des Lichtes durch das für $\lambda = 6500$ bestimmt undurchlässige Filter hindurch. Daß das Filter bei 6500 nichts hindurchläßt, kann man

[22]) H. Ecker, Kolloid-Z. **92**, 35 (1940).

[23]) Hier ist der Nullwert nicht abgezogen, da man ihn praktisch nicht bestimmen kann. Durch seinen Abzug wird natürlich ε vermindert, und somit das Verhältnis $\frac{J_0}{J}$ vergrößert, allerdings nicht viel.

durch die Messung der Extinktion des grünen Filters bestimmen, wenn vor das Photometer ein Rotfilter gegeben wird. Sie ist gleich ∞. Daraus folgt aber, daß das subjektiv wahrnehmbare falsche Licht im Spektrum ungleichmäßig verteilt ist und die praktische Konsequenz, daß die Gültigkeit des Lambert'schen Gesetzes bei einer Wellenlänge kein Beweis dafür ist, daß das ganze Spektrum frei von falschem Licht ist; man muß vielmehr dessen Abwesenheit bei verschiedenen Wellenlängen prüfen. Ob nun die erwähnten Beobachtungen nur auf Grund der Empfindlichkeitskurve des Auges und der Intensitätsverteilung der Lichtquelle zu erklären sind, kann man nicht unterscheiden, da zu wenig Meßwerte zur Verfügung stehen, das ist aber für die vorliegende Ausführung auch unwichtig, da hier der Fall nur wegen seiner allgemeinen praktischen Konsequenz erwähnt wurde. — Es erübrigt sich zu betonen, daß alle früher mit derselben Apparatur und Extinktion unter 1,2 ausgeführten Messungen fehlerfrei sind, da sie eben in dem Gebiet lagen, wo das falsche Licht am wenigsten vorhanden ist. — Das Leitz'sche Monochromator war praktisch vollständig frei von falschem Licht. Es wurde also auch bei allen Versuchen angewendet, wo das falsche Licht hätte stören können.

Die subjektive Extinktionsmessung des am Glimmer adsorbierten Farbstoffes erwies sich oft als schwierig. Aus den schon bei der Spaltung besprochenen Gründen zeigen die Spaltungsflächen oft Risse und keine optische Homogenität; bringt man nun zwischen beide Platten die Lösung und quetscht sie teilweise aus, so ist die Lösung zwischen den Platten ungleichmäßig verteilt, es bilden sich lokale Lösungsanhäufungen, die teilweise wie Linsen wirken und eine Konvergenz der Lichtstrahlen verursachen, wodurch das eine Gesichtsfeld fleckig erscheint. Preßt man aber die Lösung ganz aus, so erscheinen Interferenzringe, und da außerdem die große Gefahr des Eintrocknens besteht, wurde diese Methode bei Extinktionsmessungen nur in einem Falle angewandt, wo es sich eben um die Extinktion der zwischen zwei Glimmerplatten maximal ausgebreiteten Farbstoffschichten handelte.

Der Fehler in der subjektiven Extinktionsmessung von 5000—6000 AE betrug bei jeder Bestimmung gewöhnlich höchstens $\pm$ 0,02; da die Bestimmung des Nullpunktes mit einem ebensolchen Fehler behaftet ist, betrug die höchste Streuung $\pm$ 0,04. Im Blau sind die Fehler größer wegen der geringeren Lichtintensität und geringeren Empfindlichkeit des Auges.

Aus den erwähnten Gründen der ungleichmäßigen Beleuchtung und wegen rascherer Ausführbarkeit der Messungen erwies sich die objektive Messung mit der Photozelle meist wesentlich angenehmer, da sie einfach über alle Unhomogenitäten integriert und einen exakten Mittelwert liefert, während das Auge dazu nicht imstande ist. Leider kommt hier zu der geringeren Lichtintensität in Blau noch die geringere Empfindlichkeit der Photozelle bei kürzeren Wellenlängen, so daß z. B. die Galvanometerausschläge bei einer Messung von 44,2 cm bei 5900, auf 3,7 cm bei 4700 AE fielen. Für jede Extinktion müssen nun drei Ablesungen gemacht werden zuerst bei bedeckter Photozelle („Nullpunkt" der Galvanometerausschläge), dann mit vollbestrahlter („eingestrahlter" Lichtstrom J_0) Photozelle und zuletzt durch Bestrahlen nach dem Durchgang durch das absorbierende Medium (J). Der Nullpunkt ist hier natürlich wellenlängenunabhängig, und da er bei jeder Messung mindestens zehnmal bestimmt wird, kann angenommen werden, daß sich hier die Ablesungsfehler kompensieren; man muß also mit einem doppelten Ablesungsfehler rechnen, im Blau somit rund $\pm$ 2,5 Proz. Da aber in die Extinktion des Farbstoffes J_0 und J eingehen, muß auch dieser Fehler verdoppelt werden — man muß also mit einem Ablesungsfehler von $\pm$ 5 Proz. in Blau rechnen (im Gelb—Rot ungefähr $\pm$ 0,5 Proz.). — Die Streuung der Galvanometerausschläge betrug in Rot $\pm$ 0,1 cm, also rund 0,2 Proz., im Blau war sie unter dem Ablesungsfehler. Es sind aber ausnahmsweise höhere Störungen vorgekommen. Solche Messungen konnten natürlich nicht gebraucht werden. Der wahrscheinlichste Grund dieser Streuungen waren Schwankungen der Akkumulatorspannungen der Lichtquelle. Die Photozelle spricht auch auf hochfrequente Schwingungen an.

b) Reproduzierbarkeit der Messungen der Extinktion der polymeren Adsorption. Im Verlaufe dieser Arbeit ist oft gezweifelt worden, ob die Adsorption am Glimmer überhaupt reproduzierbar ist. Da aber diese Frage bei jeder experimentellen Arbeit grundlegend ist, wurde sie durch Wiederholung ein und desselben Versuches geprüft. Bestimmt wurde das Maximum der Extinktion (bei 5790 AE) einer in zwei Hälften gespaltenen Glimmerplatte, in die ein Tropfen[24]) einer $3{,}10 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2{,}0 \cdot 10^{-4}$-Pseudoisozyaninlösung gebracht wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I wiedergegeben. Hier ist ausnahmsweise nicht nur die errechnete Extinktion der

[24]) Der Farbstoff war in allen Fällen mit Sicherheit im Überschuß vorhanden.

Tabelle I. Reproduzierbarkeit der Extinktion der polymeren Adsorption. $\lambda = 5790$ AE. Ein Tropfen Farbstofflösung zwischen einer in zwei Hälften gespaltenen Glimmerplatte. Zimmertemperatur ($\approx 20^0$ C)].

Versuch A: Konzentration der Lösung $3{,}10 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter.

Glimmersorte I:

Versuch Nr.	1	2	3	4a*)	4b*)	4c*)
ε'	0,88	0,89	0,93	0,77	0,87	0,78
ε_0	0,49	0,56	0,49	0,48	0,55	0,53
ε	0,39	0,34	0,44	0,29	0,32	0,25
$\Delta\varepsilon$	+ 0,03	— 0,02	+ 0,08	— 0,07	— 0,04	— 0,11
Proz. $\Delta\varepsilon$	+ 8,3	— 5,5	+ 22,2	— 19,4	— 11,1	— 30,5

Versuch Nr.	5	6	7	8	
ε'	0,79	0,83	0,76	0,78	
ε_0	0,35	0,43	0,44	0,35	**0,36**
ε	0,44	0,40	0,32	0,44	
$\Delta\varepsilon$	+ 0,08	+ 0,04	— 0,04	+ 0,08	
Proz. $\Delta\varepsilon$	+ 22,2	+ 11,1	— 11,1	+ 22,2	

$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \overline{\varepsilon}$; Proz. $\Delta\varepsilon = \frac{\Delta\varepsilon}{\overline{\varepsilon}} \cdot 100$; $\overline{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_n}{n}$ (Arithmetischer Mittelwert).

Mittlere Sreuung: $\overline{S} = \frac{\Sigma|\Delta\varepsilon|}{n} = 0{,}059$; Proz. $\overline{S} =$ **16,4** Proz.

*) Dieselbe Platte an verschiedenen Stellen gemessen.

Glimmersorte II:

Versuch Nr.	1	2	3	4	5a*)	5b*)
ε'	0,90	1,13	0,87	0,92	1,01	0,96
ε_0	0,53	0,54	0,56	0,47	0,51	0,51
ε	0,37	0,59	0,31	0,45	0,50	0,45
$\Delta\varepsilon$	— 0,04	+ 0,18	— 0,10	+ 0,04	+ 0,09	+ 0,04
Proz. $\Delta\varepsilon$	— 9,8	43,8	— 24,4	— 9,8	+ 22,0	+ 9,8

Versuch Nr.	5c*)	6	7	8a	8b	8c
ε'	1,00	0,86	0,85	0,53	0,47	0,47
ε_0	0,51	0,55	0,46	0,16	0,16	0,16
ε	0,49	0,31	0,39	0,37	0,31	0,31
$\Delta\varepsilon$	+ 0,08	— 0,10	— 0,02	— 0,04	— 0,10	— 0,10
Proz. $\Delta\varepsilon$	+ 19,5	— 24,4	— 4,9	— 9,8	— 24,4	— 24,4

Versuch Nr.	8d	9	10	11		
ε'	0,54	0,94	0,85	0,81		
ε_0	0.16	0,50	0,42	0,41		
ε	0,38	0,44	0,43	0,40	0,40	**0,41**
$\Delta\varepsilon$	— 0,03	+ 0,03	+ 0,02	— 0,01		
Proz. $\Delta\varepsilon$	— 7,3	+ 7,3	— 4,9	— 2,4		

Mittlere Streuung: $\overline{S} =$ **0,064**; Proz. $\overline{S} =$ **15,6** Proz.

Versuch B: $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter Lösung.

	Glimmer II			Glimmer III		
Versuch Nr.	1	2	3	4a	4b	4c
ε'	0,47	0,22	0,31	0,28	0,34	0,30
ε_0	0,40	0,11	0,28	0,25	0,25	0,25
ε	0,07	0,11	0,03	0,03	0,09	0,05
$\Delta\varepsilon$	+ 0,01	+ 0,05	— 0,03	— 0,03	+ 0,02	— 0,01
Proz. $\Delta\varepsilon$	16,7	+ 83,3	— 0,50	— 0,50	+ 33,4	— 16,7

$\overline{S} =$ **0,025**; Proz. $\overline{S} =$ 41,7 Proz.

$\overline{S}$ = Abweichung vom arithmetischen Mittelwert, Proz. $\overline{S}$ = prozentuelle Streuung.

Farbstoffschicht, sondern auch die dem Experiment direkt zugänglichen Größen ε' bzw. ε (siehe Seite 271) angegeben, da für das Resultat die Schwankung von ε_0 dieselbe Bedeutung hat, wie die von ε'. Die Glimmersorten I (fast farblos, relativ schlecht spaltbar) und II (bräunlich, gut spaltbar) waren Kondensatoren entnommen; III war ein Handelsprodukt mit wellenartiger Oberfläche, vorzüglich spaltbar, enthält aber schwarze Einschlüsse. Es mußten deshalb durchsichtige Stellen ausgesucht werden.

Die Tabelle zeigt, daß beträchtliche Streuungen auftreten, deren absoluter Mittelwert bei der Lösung A) 0,06 (16 Proz.), bei B) aber 0,025 (42 Proz.) beträgt. Daß bei der Lösung B) die Streuung prozentual so groß ist, hängt in erster Linie mit Fehlern der Extinktionsmessungen zusammen; da aber ihr Absolutbetrag wesentlich unter dem bei A) ist, zeigt, daß die Abweichungen auch mit dem Adsorptionsvorgang am Glimmer etwas zu tun haben. Es wird sich wohl in erster Linie um die schon erwähnten Fehlerquellen wegen unregelmäßiger Spaltung handeln und um Ausfällung wegen schon im Glimmer gelegentlich enthaltener, von außen eingedrungener Salzmengen (der Glimmer ist sehr oft schon vorgespalten), wodurch Plusfehler entstehen[25]) (Minusfehler könnten evtl. durch Fettspuren verursacht werden). — Die Tabelle zeigt aber unmittelbar, daß reelle Mittelwerte vorhanden sind, daß also der Vorgang im Prinzip reproduzierbar ist; andererseits lassen es aber eben die unkontrollierbaren Schwankungen als unbedingt notwendig erscheinen, ein Resultat nur dann als bindend zu betrachten, wenn der Versuch oft wiederholt dasselbe ergab. Wegen der relativ hohen Schwankungen sind aus den Abhängigkeitskurven der Extinktion der polymeren Adsorption von den Zustandsgrößen meistens nur qualitative Schlüsse gezogen, quantitative Schlüsse dagegen nur in Fällen relativ hoher Konzentrationen (wo die prozentuale Streuung viel geringer ist). Die Verhältnisse bei geringeren Konzentrationen sind mit zu großen Fehlern behaftet, um mehr als eine Orientierung zu ergeben; sie konnten etwas besser bei Arbeiten mit Glimmerpulver erfaßt werden, die von vornherein ausgeführt wurden, um durch das Vorhandensein einer um Zehnerpotenzen größeren Oberfläche die statistischen Schwankungen möglichst auszuschalten und auch die Konzentrationen betrachten zu können, wo keine oder nur eine schwache polymere Adsorption stattfindet.

Die Glimmersorte III ergab mit der Lösung A) ähnliche Zahlen wie I und II. Die Glimmersorte spielt also keine wesentliche Rolle.

c) Abhängigkeit der Extinktion der polymeren Adsorption von der Konzentration. Die Fig. 2 zeigt die Funktion bei 20,0 C,

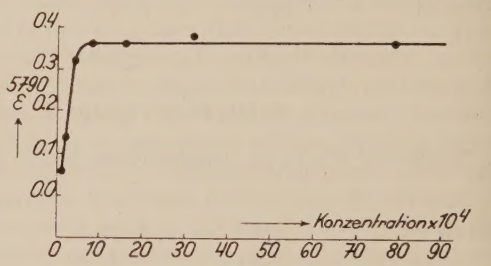


Fig. 2. Abhängigkeit der Extinktion der polymeren Adsorption von der Konzentration. 20,0° C. (Überraschenderweise sieht die Kurve viel „schöner" aus, als das nach Tabelle I zu erwarten wäre.)

wo c die Konzentration der zwischen zwei Glimmerplatten gebrachten Farbstofflösung (also nicht die Gleichgewichtskonzentration) bedeutet. Man sieht deutlich, daß ein Maximalwert ($\varepsilon = 0{,}36$) der Extinktion bei $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter eintritt; geht man zu niedrigeren Konzentrationswerten, so fällt die Extinktion ganz rapid. — Arbeitet man mit einer Glimmerplatte, der man in der Tauchküvette einen großen Überfluß von Lösung zugibt, so erhält man eine ähnliche Kurve, nur daß hier ein merklicher Abfall erst unter $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter erfolgt — wobei in diesem Fall die faktische Gleichgewichtskonzentration angegeben ist, da sie wegen dem großen Überschuß des Farbstoffes mit der Ausgangskonzentration der Lösung identisch ist.

Diese maximale Extinktion ist nun für das folgende außerordentlich wichtig, weshalb auch die Versuche unter A) bei der Reproduzierbarkeit mit Konzentrationen ausgeführt wurden, wo schon dieser Maximalwert erreicht ist. Wenn man nämlich voraussetzt, daß es in dem Bereich, wo sich die Extinktion nicht mehr ändert, keine optisch unwirksame Adsorption gibt, dann folgt, daß in demselben Bereich die Glimmeroberfläche

[25]) Es ist bekannt, daß Glimmer sich an der Luft momentan mit einer Adsorptionsschicht von O_2 und N_2 umgibt. Auch Wasser wird adsorbiert. Im folgenden werden aber diese Einflüsse vernachlässigt, da man annehmen kann, daß das Wasser oder die adsorbierte Luft durch den Farbstoff verdrängt wird, weshalb auch eine Diskussion der Minusfehler auf dieser Grundlage gegenstandslos wird. Nachdem aber beim Zustandekommen der Polymerisation des Pseudoisozyanins das Wasser eine wesentliche Rolle spielt [siehe z. B. L. Kandler, Diss. (München 1937), S. 25], wäre die Kenntnis der Lage der Wassermoleküle in bezug auf die Farbstoffmoleküle bei der Adsorption sehr wichtig; leider wissen wir aber diesbezüglich fast nichts.

n bezug auf die Adsorption des Pseudoisozyanins esättigt ist. Daß diese Voraussetzung erfüllt ist, rgibt sich aus den noch abzuleitenden Vorstelungen über die Adsorption. Eine adsorptive Sätigung einer Oberfläche besagt natürlich an und ür sich keineswegs, daß nun die ganze Oberfläche nit dem Adsorbens bedeckt ist, denn z. B. die Veruche I. Langmuir's[26]) zeigen, daß der bei der Sättigung bedeckte Bruchteil der Oberfläche tark mit fallender Temperatur zunimmt. So vird z. B. eine Glimmerplatte im Sättigungszutand bei 90° K zu 22—26 Proz., bei 155° K zu 3 Proz. durch N_2, und entsprechend durch O_2 zu 1 Proz. bzw. 3 Proz. bedeckt. Trotzdem erscheint aber interessant zu berechnen, wieviel kompakte Pseudoisozyaninmolekülschichten dazu notwendig sind, damit eine, bei der Sättigung beobachtete, Extinktion von 0,36 entsteht.

Für diese Berechnung ist aber die Kenntnis des Extinktionskoeffizienten des vollständig polymerisierten Pseudoisozyanins notwendig. Diesen hat H. Ecker[27]) aus den in wässeriger Lösung gemessenen Extinktionskoeffizienten zu $K_{5727} = 130000\ cm^{-1}\ (Mol/Liter)^{-1}$ extrapoliert. Die Größenordnung dieses Wertes ist durch A. Schöntag[28]) bestätigt worden. Er fand, daß am Glas eingetrocknete Pseudoisozyaninschichten bei gewissem, sehr kleinem Wassergehalt maximale Extinktion der polymeren Bande zeigen, wobei der Extinktionskoeffizient der polymeren Bande gleich 380000 $cm^{-1}\ (Mol/Liter)^{-1}$ ist. Beide Werte gelten für Zimmertemperatur.

Die Dichte des festen Pseudoisozyanins beträgt nach A. Schöntag[28]) 1,291 (bei Zimmertemperatur), seine Konzentration also

$$\frac{1291}{362{,}6} = 3{,}56\ \text{Mol/Liter}$$

(362,6 = Molekulargewicht des Farbstoffes). Eine 1 cm dicke Schicht würde somit nach der Eckerschen Zahl $\varepsilon = 3{,}56 \cdot 4{,}3 \cdot 10^5 = 1{,}53 \cdot 10^6$ haben. In 1 ccm festen Farbstoffes sind

$$6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 3{,}56 \cdot 10^{-3} = 2{,}16 \cdot 10^{21}\ \text{Moleküle}$$

enthalten, auf 1 cm begegnet also der Strahl $\sqrt[3]{2{,}16 \cdot 10^{21}} = 1{,}29 \cdot 10^7$ Molekülschichten. Auf eine Molekülschicht entfällt eine Extinktion $\varepsilon = \frac{1{,}53 \cdot 10^6}{1{,}29 \cdot 10^7} = 0{,}119 \approx \mathbf{0{,}12}$. (Die Schöntagsche Zahl ergibt $\varepsilon = 0{,}105$.) Wenn also auf eine kompakte Farbstoffschicht eine Extinktion von 0,12 kommt, würde unsere Extinktion 0,36 drei kompakten unorientierten Moleküllagen entsprechen, es müßten also an jeder Glimmerfläche 1,5 Moleküllagen sitzen — eine Zahl, die man nicht besonders gut verstehen kann. Es wurde deshalb diese Frage durch die

d) Bestimmung des Flächenbedarfes des einzelnen Pseudoisozyaninions weiter verfolgt.

Um eine Bestimmung des Flächenbedarfes auszuführen, muß man zuerst wissen, ob sich der Farbstoff beim Sättigungszustand des Glimmers an demselben gleichmäßig verteilt. Das ist tatsächlich der Fall, was die mit * bezeichneten Stellen der Tabelle IV zeigen. Außerdem wurde, um kleinere Bezirke in Betracht zu ziehen, die Extinktion der adsorbierten Schicht mit dem Mikroskopphotometer an verschiedenen Stellen gemessen. Die gemessene Fläche betrug 0,28 qmm. Das Ergebnis zeigt

Tabelle II.

1. $3{,}10 \cdot 10^{-3}$ Pseudoisozyanin im Überschuß zwischen zwei Glimmerplatten die Extintion an verschiedenen Stellen:
ε 5790: 0,37 0,31 0,31 0,37; Mittel: 0,34
2. Ein Tröpfchen derselben Lösung zwischen zwei Glimmerplatten ganz auseinandergepreßt:
ε 5790: 0,34 0,32 0,31; Mittel: 0,32
3. Wie bei 2., aber $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ Lösung:
ε 5790: 0,31 0,30; Mittel: 0,31

Auch diese Tabelle zeigt, daß die Extinktion praktisch konstant ist; aus den Zahlen ad 2. und 3. entnimmt man aber noch, daß eine gleichmäßige Bedeckung des Glimmers nicht an einen wesentlichen Überschuß des Farbstoffes gebunden ist, denn auch ein Tröpfchen, das zwischen zwei Glimmerplatten auseinandergepreßt ist, zeigt diese konstante Extinktion. Man kann sogar einer auf diese Weise gesättigten Glimmerfläche nachträglich noch von derselben Lösung etwas zugeben, wobei sich an der Extinktion nichts ändert. — Es ist natürlich klar, daß beim Auseinanderpressen eines Tröpfchens eine polymere Adsorptionsschicht nur so lange auftritt, bis die Konzentration der übriggebliebenen Lösung einen Mindestbetrag (etwa 10^{-4}) erreicht; diese verarmte Lösung breitet sich wesentlich weiter aus wie die Schicht mit dem polymer adsorbierten Farbstoff, was aber bei der mitzuteilenden Arbeitsweise praktisch belanglos ist.

Der Flächenbedarf wurde folgendermaßen bestimmt. Man bringt ein Tröpfchen (bis 0,006 ccm) Farbstofflösung zwischen zwei Glimmerplatten und preßt es auseinander, bestimmt die Fläche,

[26]) J. Langmuir, J. chem. Soc. London **39**, 1848 (1917); **40**, 1361 (1918).
[27]) H. Ecker, Kolloid-Z. **92**, 35 (1940).
[28]) A. Schöntag, Unveröffentlichte Versuche, für deren Überlassung ich danke.

auf die sich der Farbstoff polymer ausgebreitet hat und seine Menge. Das erste geschieht entweder durch direkte Planimetrierung (man legt zu dem Zweck die Glimmerplatte auf eine weiße Unterlage, wodurch die Begrenzung des adsorbierten Farbstoffes gut sichtbar wird), oder aber man befestigt sie auf einer photographischen Platte, die nun mit dem Resonanzlicht (5790 AE) belichtet wird; man kopiert, schneidet die „bedeckte Fläche" aus der photographischen Kopie heraus, bestimmt ihr Gewicht und berechnet die Fläche durch Teilen mit dem Gewicht von 1 qcm Kopierpapier. Vom Glimmer wurde der Farbstoff nacheinander mit mehreren kleinen Mengen von heißem Alkohol weggewaschen, alle Auszüge vereinigt und kolorimetriert. Die Farbstoffmenge konnte leider nicht durch Abwägen des Tropfens und aus dessen Konzentration berechnet werden, da der Tropfen so rasch verdunstet, daß nicht einmal eine Extrapolation auf das ursprüngliche Gewicht aus der Zeitabhängigkeit des Gewichtes möglich ist. Auch der Versuch des Abpipettierens aus einer in $^1/_{1000}$ ccm geteilten Pipette erwies sich als unbrauchbar. Am brauchbarsten erschien die kolorimetrische Bestimmung, die aber hier wegen der sehr kleinen Farbstoffmengen mit Fehlern bis zu $\pm$ 10 Proz. behaftet war. Um die möglichen Fehler besser übersehen zu können, sind in der Tabelle III alle experimentellen Angaben des Kolorimetrierens wiedergegeben. (Verwendet wurden eine $3{,}10 \cdot 10^{-3}$- und $1{,}7 \cdot 10^{-3}$-Lösung).

Tabelle III. Flächenbedarf des adsorbierten Pseudoisozyanins.

Gemessene bedeckte Fläche (auf einer Glimmerplatte) in qcm	Kolorimetrische Angaben: Gesamtvol. der alkohol. Lösg. in qcm	Kolorimetrische Angaben: Extinktion	Schichtdicke in cm	Von 1 Mol bedeckte Fläche in AE² (berechnet)
3,9	5,0	0,12	3	48,4
8,2	6,1	0,20	4	66,8
5,4	5,0	$0{,}11_5$	3	69,9
13,1	5,0	0,16	2	81,3
9,8	5,0	0,36	3	40,5
10,1	5,0	0,32	3	46,9
7,8	6,9	0,14	4	80,0
17,6	6,2	0,41	4	68,6
		0,29	3	72,8
			Im Mittel:	64,0

Die kolorimetrischen Angaben wurden unter der Verwendung des Wertes von $K_{5250} = 75000$ für den Extinktionskoeffizienten der alkoholischen Lösung verwertet. Es muß natürlich berücksichtigt werden, daß die gefundene Farbstoffmenge auf 2 Flächen entfällt.

Das Ergebnis ist also: von einem Farbstoffmolekül wird durchschnittlich eine Fläche von 64 ± 12 Å² besetzt. Die durchschnittliche Streuung der Werte bei der obigen Bestimmung betrug $\pm$ 19 Proz.

Für die Auswertung dieser Zahl ist eine Vorstellung über den Bau des Ions notwendig. Fig. 3 zeigt ein Modell, das nur für eine Orientierung dienen soll und auf folgende Überlegungen gegründet ist. 1. die Atome des *ψ-i*-Ions liegen (außer der Atome der Alkylgruppen) in einer Ebene. Diese Annahme folgt aus quantenmechanischen Überlegungen und läßt sich nach G. Scheibe[29]) experimentell begründen. 2. Für das Pseudoisozyanin kommt von den durch Scheibe vorausgesehenen[29]) drei eben gebauten stereoisomeren Formen nur die gestreckte in Betracht — was Scheibe aus Betrachtungen über die Absorptionsspektren abgeleitet hat. 3. Das Gerüst des Moleküls ist natürlich durch die bekannten Bindungsabstände gegeben[30]); für die Raumerfüllung des Moleküls sind aber die Wirkungsradien (van der Waalssche Radien) der Atome einzusetzen. Nun sind aber die Wirkungsradien des Kohlenstoffs und Stickstoffs in aromatischen Verbindungen unbekannt. Der Wert 1,7 AE, den H. A. Stuart[31]) aus dem Abstand 3,4 AE zweier Graphitschichten für den Wirkungsradius des C-Atoms ableitet (und der mit dem Wirkungsradius vom C in CO 1,63 AE[31]) übereinstimmt), kann für unseren Fall nur für die Abschätzung der Größenordnung dienen. Bekannt sind aber die Wirkungsradien des Wasserstoffs. Dieselben variieren stark in Abhängigkeit vom Verbindungspartner[32]); meistens werden Zahlen von 1,00 bis 1,20 AE angegeben.

Unserem Modell legen wir einen Wert von 0,85 AE für den Wirkungsradius der H-Atome zugrunde. Er ergibt sich aus Betrachtungen am Diphenyl. Nach L. W. Pickett[33]) liegen im Diphenylkristall alle Benzolringe in einer Ebene; der Abstand der Mittelpunkte beider zugekehrten

[29]) G. Scheibe, Angew. Chem. **52**, 631 (1939).

[30]) Es wurden eingesetzt: für den Abstand C—C aliphatisch 1,54; C—H 1,08; N—C 1,47 (in Betracht kommen Zahlen zwischen 1,33 bis 1,48). Die Werte sind einer Zusammenstellung von Stuart (zitiert in Fußnote 31), S. 79, entnommen. Für den Abstand C—C aromatisch wurde 1,41 AE eingesetzt. [Nach J. M. Robertson, Strukturbereich, Bd. III (1933 bis 1935), 749; Z. Kristallogr., Abt. A., 3. Erg.-Bd. (1937).]

[31]) H. A. Stuart, Molekülstruktur (Berlin 1934), S. 45.

[32]) Wie Fußnote 31, S. 46.

[33]) L. W. Pickett, loc. cit., S. 76.

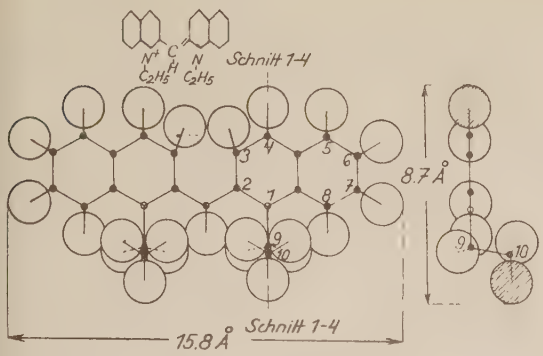


Fig. 3. Modell des Pseudoisozyaninions.

H-Atome beträgt für diesen Fall nach H. A. Stuart 1,7 AE, in diesem Fall müßte der letzte Wert dem Wirkungsquerschnitt entsprechen.

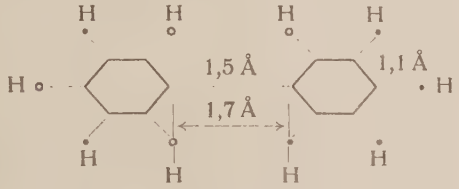
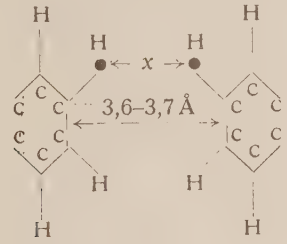


Fig. 3a

Zu demselben Wert kommt man aus dem röntgenographisch bestimmten kürzesten intermolekularen Abstand des Naphthalins und Anthrazens. Nach J. M. Robertson[34]) beträgt der kürzeste intermolekulare Abstand der CH-Gruppen von zwei verschiedenen Naphthalinmolekülen (gemeint ist der Abstand der Mittelpunkte beider C-Atome) 3,6 AE und von zwei Anthrazenmolekülen 3,7 AE. Daraus errechnet sich der Wirkungsradius des Wasserstoffatoms gleich 0,85 bis 0,90 AE, wie aus der beigefügten Skizze leicht ersichtlich ist (x = doppelter Wirkungsradius des H-Atoms).



$$x_1 = 3{,}7 - 2 \cdot 1{,}08 \cdot \cos 30^0 = 1{,}8 \text{ Å}; \quad \frac{x_1}{2} = 0{,}90,$$

$$x_2 = 3{,}6 - 2 \cdot 1{,}08 \cdot \cos 30^0 = 1{,}7 \text{ Å}; \quad \frac{x_2}{2} = 0{,}85.$$

Fig. 3b

Berechnung des Wirkungsradius $\left(\frac{x}{2}\right)$ des H-Atoms aus dem kürzesten intermolekularen Abstand zweier Naphthalin- (bzw. Anthrazen)moleküle.

Wenn man nun an dem Wert 0,85 für den Wirkungsradius des H-Atoms und dem ebenen Bau des Moleküls festhält, dann müssen im Molekül Valenzdeformationen vorhanden sein, entweder bei den C—H-Bindungen der 3 und 3'C-Atome oder aber in der Methinbrücke, die man hier auch als „aromatische" Bindung betrachtet, weil durch sie die Konjugation aus dem einen in den anderen Ring fortgeleitet wird. Welcher von beiden Fällen tatsächlich vorhanden ist (vielleicht sind es beide), läßt sich nicht sagen; es ist aber wahrscheinlich, daß die angegebene Form des Moleküls zumindest bei der Adsorption bevorzugt sein wird, wobei zu beachten ist, daß die Energie, die notwendig ist, um eine Molekülform mit einer „Spannung" in der Methinbrücke in eine solche mit „Spannungen" bei den 3—3' C—H-Bindungen umzuwandeln, sehr gering (schätzungsweise unter 1 Kcal/Mol) ist.

In der Fig. 3 bedeuten die kleinen ausgefüllten Kreise die Mittelpunkte der C-Atome, die nicht ausgefüllten die der N-Atome und die großen Kreise die Wirkungssphären der H-Atome. Das Bild rechts zeigt den Querschnitt des Moleküls durch die Atome 1—4. Die äußere Methylgruppe am C_{10} ist frei drehbar; dagegen ist die Äthylgruppe als Ganzes in ihrer Drehbarkeit sterisch beschränkt.

Unser Modell ergibt also eine Breite von 15,8 und Höhe von 8,7 AE; die Dicke des Moleküls ist nicht bekannt. Für eine Überschlagsrechnung setzen wir aber den Stuart'schen Wert aus dem Graphitgitter 1,7 AE für den Wirkungsradius des C-Atoms ein, woraus sich die Dicke des Moleküls = 3,4 AE ergibt. Daraus folgt, daß ein Farbstoffmolekül bei flacher Lage am Glimmer 137, auf der längeren Kante stehend 53, und auf der kürzeren Kante stehend 30 AE² bedecken würde. Man kann also unter Berücksichtigung des experimentell gefundenen Wertes 64 AE² für den Flächenbedarf sagen: wenn die adsorbierte Schicht überhaupt orientiert ist, dann ist sie mit Sicherheit so orientiert, daß die Moleküle auf der längeren Kante stehen[35]).

[34]) J. M. Robertson, Chem. Reviews **16**, 417 (1935). — Zitiert nach den Strukturberichten in Z. Kristallogr., Abt. A., 3. Erg.-Bd. (1937), 749.

[35]) Prof. A. Neuhaus hat röntgenographisch — am Abschluß dieser Arbeit — die Elementarzelle des (festen) Pseudoisozyanins bestimmt und daraus das „Volumen" eines Moleküls zu 485 Å³ gefunden. [Vorgetragen in der Sitzung des Bezirksvereins Südbayern des VDCh und der Münchner Chemischen Gesellschaft am 20. 2. 1941.] — Es ist fraglich, ob man diese Zahl auch für die Raumerfüllung des

Diese Abschätzung hat aber natürlich nur einen Sinn, wenn die adsorbierte Schicht monomolekular ist. Aus der Extinktion im Sättigungszustand ($\varepsilon_{5790} = 0{,}36$) errechnet sich mit $K = 430000$ (s. S. 275) aber eine 1,5 Molekül dicke Adsorbtionsschicht — allerdings für unorientierte Moleküle. Die Frage ist nun, wieviel kompakte, an der längeren Kante stehende Molekülschichten müssen vorhanden sein, damit die Extinktion 0,36 entsteht? Man muß für die Antwort zuerst wissen, wie sich der Extinktionskoeffizient bei dieser Orientierung ändert.

In der Lösung sind die Ionen unorientiert; man kann also alle möglichen Lagen in 6 Grenzfälle einteilen. Drei Möglichkeiten ergeben sich dadurch, daß man die Längsachse des Ions in die drei Achsen des Koordinatensystems bringt; man muß aber in jeder Koordinationsachse zwei Extremlagen unterscheiden, die sich dadurch ergeben, daß die Ebene des Farbstoffes in beiden gedachten Flächen liegen, durch deren Überschneidung die Koordinationsachsen entstehen. Von diesen 6 Möglichkeiten können zwei die Bande 5727 nicht absorbieren, und zwar sind das bei vertikalem Lichteinfall diejenigen Lagen, bei denen das Molekül horizontal liegt. Das folgt aus der von Scheibe[36]) festgestellten Tatsache, daß Licht in der polymeren Bande nur absorbiert wird, wenn sein elektrischer Vektor senkrecht zur Strömungsrichtung der ausgerichteten Farbstoffe schwingt. In Lösung ist somit $^1/_3$ aller Farbstoffmoleküle nicht imstande, die polymere Bande zu absorbieren; das bedeutet aber, daß bei einer ausgerichteten, an der längeren Kante stehenden Pseudoisozyaninionenschicht der Extinktionskoeffizient gleich $430000 \cdot 1{,}5 = 645000$ ist; entsprechend muß die Extinktion 0,12, die wir für eine unorientierte monomolekulare Schicht fanden, mit 1,5 multipliziert werden, um die Extinktion einer auf der Glimmeroberfläche senkrecht stehenden Farbstoffschicht zu finden. Sie ist gleich $\varepsilon_{5790} = 0{,}18$. Die Extinktion 0,36 wäre somit dadurch entstanden, daß an jeder Glimmeroberfläche eine ausgerichtete monomolekulare Farbstoffschicht vorhanden ist.

Der direkte Beweis dafür, daß (allerdings nur in einer Richtung) eine Orientierung in der Adsorptionsschicht auftritt, ist schon dadurch erbracht, daß durch die Adsorption am Glimmer überhaupt die Polymerisation erzwungen wird.

Bei der Polymerisation legen sich die Pseudoisozyaninionen flach aneinander, sie werden orientiert. Wenn aber die Glimmeroberfläche die Polymerisation begünstigt, bedeutet das, daß die Farbstoffionen am Glimmer in eine Lage gebracht werden, die ähnlich der im Polymerisat ist. Diese Lage muß im wesentlichen senkrecht auf die Oberfläche sein; denn z. B. ein Polymerisat, dessen Einzelionen parallel zur Oberfläche liegen würden, könnte kein Licht bei 5790 AE absorbieren; eine ähnliche Annahme würde auch in anderen Beziehungen zu Komplikationen führen. Bei flacher Lage und dichter Besetzung der Fläche wäre der gefundene Flächenbedarf nur verständlich, wenn die „Polymerisate" nur aus je zwei Molekülen bestehen würden, was sicher falsch ist; andererseits wäre aber auch nicht verständlich, warum bei flacher Lage in der Adsorptionsschicht sich auf ein Molekül nur ein einziges anderes anlegen könnte.

Es wurde schon anfänglich gesagt, daß die polymere Adsorption auf Ionenkräften beruht. Wenn man sich nun fragt, wieso die Glimmeroberfläche die polymere Adsorption begünstigt, kommt man in Anlehnung an G. Scheibe[37]) zu folgender Vorstellung.

Infolge der Mesomerie

Pseudoisozyanins in der Lösung verwenden kann. Wenn wir aber die Gültigkeit dieser Zahl auch für die Lösung annehmen, so resultiert nach unserem Modell eine durchschnittliche Dicke von 3,5 AE. (Die maximale Dicke des Ions — Wirkungsdurchmesser der Äthylgruppe — beträgt mindestens 4 AE.) — Die der Anordnung der K^+-Ionen zu entnehmende „Dicke" des Moleküls von 4,47 AE (siehe weiter bei Fig. 4), käme dann dadurch zustande, daß die adsorbierten Moleküle in bezug auf die Glimmerfläche nicht unter 90°, sondern $\approx 77°$ stehen. Für diese Möglichkeit spricht die Tatsache, daß dadurch die

tragen im Mittel die beiden Stickstoffatome des Farbstoffes je eine halbe positive Ladung. Die Spaltflächen des Glimmers bestehen aus K^+-Ionen die in dieser Ebene in einer hexagonalen Anordnung liegen. Ihr gegenseitiger Abstand beträgt 5,17 AE,

N-Atome näher an die negativen Anziehungszentren des Gitters rücken.

[36]) G. Scheibe, Naturwiss. **26**, 412/13 (1938); Angew. Chem. **52**, 631 (1939).

[37]) G. Scheibe, Angew. Chem. **52**, 631 (1939).

womit der Abstand beider Stickstoffatome (4,9 Å) unseres Modells ziemlich gut übereinstimmt. Bei der Spaltung des Glimmers wird statistisch auf jeder Spaltungsfläche die Hälfte der Kaliumionen übrigbleiben. Vermutlich werden aber auch die übriggebliebenen Kaliumionen abdissoziert, sobald Glimmer mit Wasser bzw. Farbstofflösung in Berührung kommt. Darauf könnte man aus der Tatsache schließen, daß feines Glimmerpulver in Wasser kolloid gelöst bleibt, und es wandert bei der Kataphorese an die Anode, wo es niedergeschlagen wird, auf der Kathode findet aber eine Gasentwicklung statt, und es entsteht alkalische Reaktion[38]). (Bei Elektroendosmose mit gröberem Glimmerpulver wandert die Flüssigkeit an die Kathode — über die praktische Ausführung siehe S. 284.) Es bleibt also eine elektrisch negative Fläche zurück, wobei an der Stelle eines jeden K^+-Ions eine halbe +-Ladung fehlt; diese zwei halben Ladungen bringt das Pseudoisozyaninion, indem seine N-Atome zwei Stellen der ehemaligen K^+-Ionen besetzen. Setzt sich ein zweites Pseudoisozyaninion parallel zum ersten in die nächsten zwei Stellen des Gitters, so ist das zweite Ion vom ersten in bezug auf seine Längsachse unter 60° verschoben, ihr gegenseitiger senkrechter Abstand beträgt aber 4,47 AE. Daraus ergibt sich für den Flächenbedarf des Einzelions 69 AE^2, ein Wert, der mit dem experimentell gefundenen Wert von 64 ± 12 AE^2 übereinstimmt. Das Aneinanderreihen der Einzelionen könnte nun in einer Richtung (treppenartig) erfolgen, oder aber zickzackförmig. Die Verhältnisse im letzten Fall veranschaulicht die Scheibe'sche[29]) Fig. 4, in der für das Pseudoisozyaninion schematisch die Bindungsquerschnitte des C- und N-s eingetragen und die H-Atome sowie die (teilweise!) C_2H_5-Gruppen der Übersichtlichkeit halber weggelassen sind.

Es ist natürlich von vornherein unwahrscheinlich anzunehmen, daß alle „polymeren" Fäden in derselben Richtung liegen werden. Wäre es so, dann müßte die Adsorptionsschicht in beiden Richtungen der Glimmerebene optisch anisotrop sein, was nicht der Fall ist.

Es sei schließlich erwähnt, daß eine unsymmetrische Ladungsverteilung (also eben die Tatsache, daß die +-Ladung nicht etwa irgendwie gleichmäßig auf das ganze Ion verteilt ist), aus stalagmometrischen Oberflächenspannungsmessungen von Pseudoisozyaninlösungen gefolgert werden kann. Die Oberflächenspannung einer

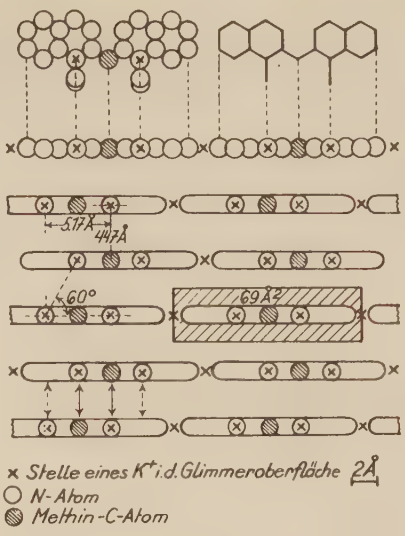


Fig. 4

$1{,}66 \cdot 10^{-3}$-Pseudoisozyaninlösung ist bei 19° der des Wassers gegenüber um 3,1 Proz. erniedrigt, was auf eine sehr starke Kapillaraktivität des Farbstoffes und somit auf eine ungleichmäßige Wasserbenetzbarkeit zweier Seiten des Moleküls hinweist.

In diesem Zusammenhang ist interessant, daß auch Chinolin die Oberflächenspannung des Wassers stark erniedrigt. So ist nach P. P. Kosakewitsch und E. S. Uschakowa[39]) die Oberflächenspannung einer $4{,}64 \cdot 10^{-3}$ bzw. 1,010 -10^{-2} Mol/Liter Chinolinlösung (bei 16—17° C) der des Wassers gegenüber um 1,1 Proz. bzw. 6,1 Proz. erniedrigt. Zum Vergleich seien die Erniedrigungen der Oberflächenspannung des Wassers durch n-Capronsäure nach P. Rehbinder[40]) erwähnt: in $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter Lösung um 2,3 Proz., $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter um 12,4 Proz., $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter um 20,9 Proz.

e) Die Temperaturabhängigkeit der Extinktion der polymeren Adsorption zeigt die Fig. 5a. Sie wurde erhalten, indem eine Glimmerplatte in einer Quarzküvette zu $3{,}38 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung gegeben und auf 70° C erhitzt wurde und dann die Werte beim Abkühlen sowie beim Wiedererwärmen gemessen wurden. Die Extinktion fällt mit wachsender Temperatur linear, bis in einem engen Intervall der Abfall auf Θ rasch erfolgt. Eben das letzte kann an der Fig. 5a besser beobachtet werden. Daß trotzdem

[38]) Quantitative Aussagen kann man nicht machen, da die Leitfähigkeitsversuche zu stark gestreut haben.

[39]) E. S. Uschakowa, Z. physik. Chem. Abt. A **157**, 188 (1931).

[40]) P. Rehbinder, Z. physik. Chem. Abt. A **111**, 447 (1924).

hier die Kurve 5b angegeben ist, hat seinen Grund darin, daß bei dieser Kurve die Meßwerte beim Abkühlen und Erwärmen gut übereinstimmen, was nicht immer der Fall war.

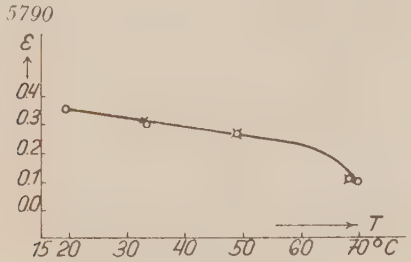


Fig. 5a. Abhängigkeit der Extinktion der polymeren Adsorption von der Temperatur.

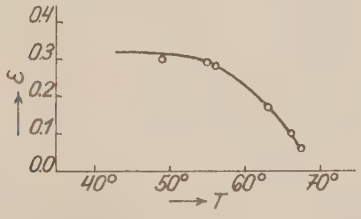


Fig. 5b. Abhängigkeit der Extinktion der polymeren Adsorption von der Temperatur („Abfallintervall").

Die Temperatur, bei der der rasche Abfall der Extinktion erfolgt, wächst mit wachsender Konzentration. — Der Abfall der Extinktion mit wachsender Temperatur ist verursacht durch die Wärmebewegung, die der Adsorption und der Polymerisation entgegenarbeitet; er hat aber auch einen mitbestimmenden Grund in der Tatsache, daß die Wärmetönung beim Polymerisationsvorgang sicher, bei der Adsorption aber aller Wahrscheinlichkeit nach positiv ist. Beim Erhitzen werden die adsorptiven Eigenschaften des Glimmers nicht irreversibel geändert, da eine im siedenden Wasser erwärmte Glimmerplatte nach dem Erkalten dieselbe Extinktion der polymeren Adsorption ergibt wie vor dem Kochen.

f) Einstelldauer des Gleichgewichtes. Die Extinktion bei der Adsorption am Glimmer erreicht in etwa 5 Min. (kürzere Zeiten wurden nicht gemessen) ihren Maximalwert und bleibt dann konstant.

g) Reversibilität. Die Adsorption am Glimmer ist reversibel. Man kann durch Zusatz von genügend Wasser die adsorbierte Schicht vollständig auflösen. Wird in der Tauchküvette eine zu einer Glimmerplatte zugesetzte $1{,}55 \cdot 10^{-3}$-Lösung sukzessiv mit Wasser verdünnt, so bleibt die Extinktion bis zu einer Konzentration $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ praktisch konstant ($\varepsilon = 0{,}38$), worauf ein steiler Abfall erfolgt; der Verlauf ist also auch hier dem der Kurve in Fig. 5 ähnlich.

Von hervorragendem Interesse ist

h) die Extinktionskurve des polymer adsorbierten Pseudoisozyanins. Es sind schon oft Scheibe's[52]) Versuche über Strömungsanisotropie des polymeren Pseudoisozyanins erwähnt worden. Dabei erscheint die polymere Absorptionsbande nur, wenn der elektrische Vektor des Lichtes in der Längsachse des Polymerisates schwingt, beide anderen Banden (4900 und 5300 AE) aber senkrecht darauf, wenn also der elektrische Vektor in der Farbstoffebene schwingt. Bei den Strömungsversuchen wird aber der Farbstoff zwar in der Achse des Polymerisats gut ausgerichtet, schwach oder überhaupt nicht in beiden Achsen des Einzelmoleküls. Auf diese Weise kann eine evtl. Anisotropie bei den kurzwelligeren Banden übersehen werden. Bei der Adsorption sind aber die Farbstoffmoleküle im anderen Sinne ausgerichtet, hier stehen die kurzen Achsen der Einzelionen parallel. Würden die kurzwelligen Banden in zueinander senkrechten Richtungen absorbieren, und zwar parallel zu den Achsen des Einzelmoleküls, wie Fig. 6 das zeigt, so müßte man erwarten, daß bei der Adsorption am Glimmer die Bande 4900 AE nicht auftreten kann.

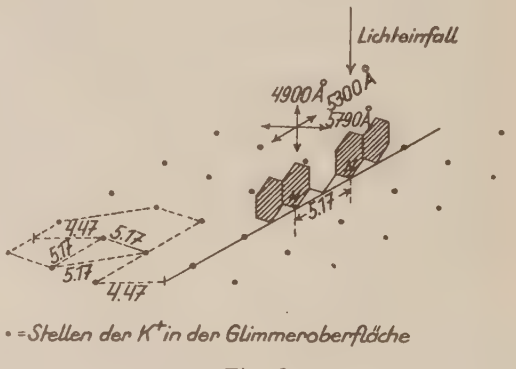


Fig. 6

Die Entscheidung dieser Frage ist sehr schwierig und kann auf Grund einer einzigen Extinktionskurve kaum erfolgen, da entweder die Effekte zu gering sind oder aber ihre Zuordnung nicht möglich ist.

Fig. 7 zeigt die Extinktion von 11 mal je zweier Glimmerschichten, zwischen denen ein Tropfen $3{,}4 \cdot 10^{-3}$-Farbstofflösung gebracht und möglichst ausgepreßt wurde. Es ist deutlich ersichtlich, daß bei 4900 AE keine Absorptionsbande vorhanden ist, wohl aber irgendwo in der

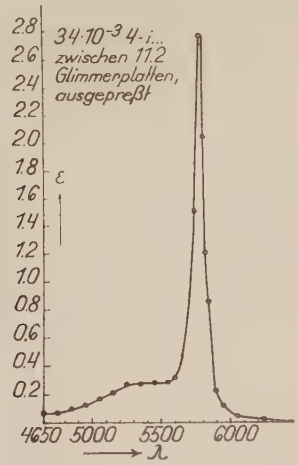


Fig. 7. Extinktion der Adsorptionsschicht.

Nähe von 5200 bzw. 5300 AE (Fig. 6). (In dieser und in den folgenden Figuren ist die polymere Bande in der Höhe und teilweise auch in der Form gefälscht, da mit sehr großen Austrittsspalten des Monochromators gearbeitet werden mußte, so daß z. B. die Halbwertsbreite des eingestrahlten Lichtes bei 5790 AE 40—70 AE betrug.) Die erwartete Erscheinung ist hier also scheinbar eingetreten. Leider bestand aber bei dieser Art des Versuches die große Gefahr des Eintrocknens, worauf u. a. die Tatsache hinweist, daß sich die gemessenen Punkte einige Stunden später mit derselben Anordnung gut reproduzieren ließen. In einigen Stunden sind aber derartige Adsorptionsschichten sehr wahrscheinlich schon eingetrocknet.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob diese Kurve für die adsorbierte oder aber für die eingetrocknete Schicht charakteristisch ist, wurden die Versuchsbedingungen so gewählt, daß bei dem nächsten Versuch zuerst die Lösung noch im Überschuß war (Kurve 1, Fig. 8), worauf man dann das Ganze eintrocknen ließ (Kurve 2, Fig. 8). Es ist

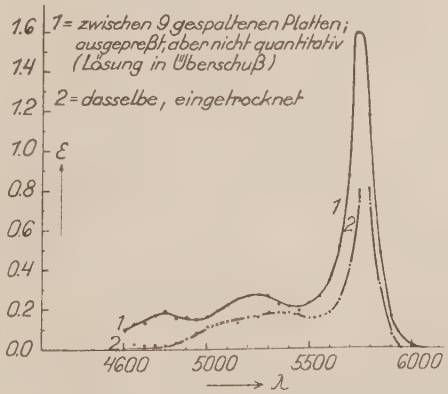

1= zwischen 9 gespaltenen Platten; ausgepreßt, aber nicht quantitativ (Lösung in Überschuß)
2= dasselbe, eingetrocknet
ε
λ
4600 5000 5500 6000

Fig. 8. $3{,}10 \cdot 10^{-3}$ ψ—i am Glimmer.

also auch bei geringem Überschuß der Lösung die Bande bei 5250 im Verhältnis 1,4 höher als die kurzwelligere; leider ist aber auch bei $3{,}10 \cdot 10^{-3}$ die langwellige Bande etwas höher. Vielmehr fällt es aber an der Kurve 2. auf, daß sie der Kurve in Fig. 7 verdächtig ähnlich sieht. — Es wurden also dickere eingetrocknete Farbstoffschichten hergestellt. Fig. 9 zeigt die Extinktion der Schicht, die durch Eintrocknen von 0,1 ccm $1 \cdot 10^{-3}$ alkoholsicher Pseudoisozyaninlösung an

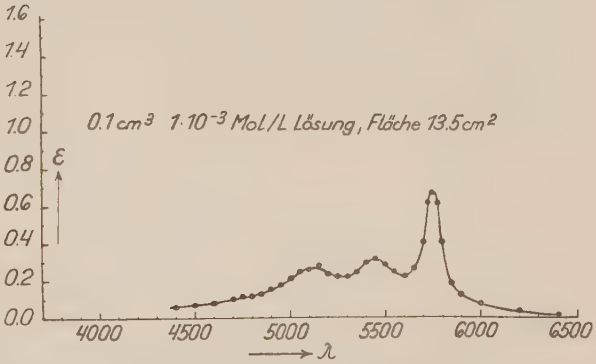


Fig. 9. Am Glas eingetrocknete alkoholische Lösung von Pseudoisozyanindiäthylchlorid.

einer Fläche von 13,5 qcm entstanden ist. Es ist ersichtlich, daß in unorientiertem, eingetrocknetem Zustand beide Banden vorhanden sind, aber die kurzwelligere um 300, die langwelligere um 200 AE nach Rot verschoben ist. Das Verhältnis ihrer Höhen beträgt 1,15. Man könnte nun auch sagen, daß auch in Fig. 7 und Fig. 8 Kurve 2. die Bande bei 4850 deshalb fehlt, weil sie nach Rot verschoben ist und mit der langwelligeren zusammen die zwischen 4800 und 5500 beobachtbare Bande ergibt.

Die nächste Fragestellung war nun die folgende 1. besitzt eine bestimmt nicht eingetrocknete Adsorptionsschicht bei 4900 AE eine Extinktion; und wenn sie diese nicht besitzt, 2. welche der beiden Möglichkeiten — Anisotropie der Absorption oder aber Verschiebung und Aneinandernäherung der Absorptionsbanden — vorliegt. — Für ihre Entscheidung wurden acht Glimmerplatten in einer Mikroküvette in $8{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter Farbstofflösung gebracht und die Extinktion des Gesamtsystems gemessen. Die Schichtdicke wurde so gewählt, daß der Eintauchstab die Glimmerplatten eben nicht mehr berührte. Kurve 1 der Fig. 10 zeigt, daß in diesem Fall die Extinktion der Bande 5250 um 0,10 (also außerhalb der Versuchsfehler) höher als die bei 4850 ist. — In reiner Lösung sind aber beide Banden gleich hoch (Kurve 2). Kurve 3 zeigt die

errechnete Extinktion der zwischen den Glimmerplatten befindlichen Lösungsschicht, und 4. die nach Abzug der Kurve 3 von Kurve 1 gewonnene Extinktion des adsorbierten Farbstoffes. Ent-

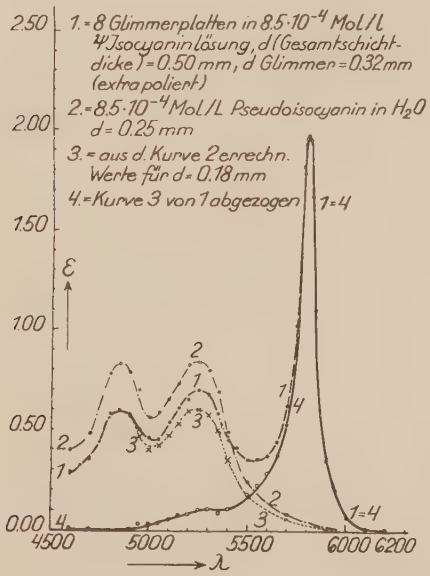


Fig. 10

scheidend für die Bestimmung der Kurve 4 war die Kenntnis der Schichtdicke aller Glimmerplatten. Ihre oberste Grenze ergab sich durch die Messung der Gesamtschichtdicke aller noch nassen Platten, die in derselben Anordnung, wie sie in der Küvette waren, mit einer Mikrometerschraube sich an vier verschiedenen Stellen zu 0,38 ± 0,005 mm ergab. Da aber zwischen den Glimmerplatten noch Wasser war, ist dieser Wert zu hoch. Der genauere Wert ergab sich durch die Extrapolarisation der Dicke aller Glimmerschichten aus der Schichtdickenabhängigkeit des Gesamtsystems (Glimmer + Lösung). Es resultiert dabei ein Wert für die Schichtdicke von 0,33 mm[41]). Das zeigt die Fig. 11. (Der senkrechte Abstand zweier Punkte an beiden Geraden ist ungefähr gleich der bei 5250 AE vorhandenen Extinktion des adsorbierten Farbstoffes. Für die Extrapolation der Schichtdicken kommt somit nur die untere Gerade in Betracht.)

[41]) Daraus ergibt sich die Schichtdicke der Farbstofflösung zu 0,17 mm. In der Fig. 11 wurde für die Kurve (3) die Schichtdicke 0,18 eingesetzt; nimmt man nämlich 0,17 mm, so hinterbleibt im Gebiet zwischen 4500—4900 eine ungefähr gleichmäßige Extinktion von etwa 1,02, die sicher nicht reell ist.— Es ist aber für das folgende unwichtig, ob man 0,17 oder 0,18 mm einsetzt.

Die Fig. 11 ergab also die eindeutige Antwort, daß in der Adsorptionsschicht eine Absorption bei 4850 nicht vorhanden ist; die Extinktion zwischen 4900 und 5500 AE ist

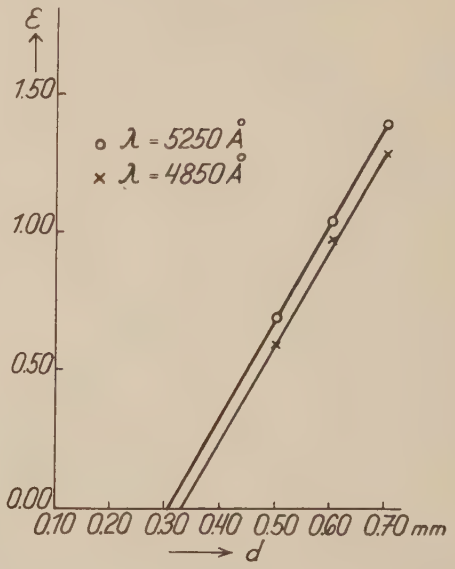


Fig. 11. Bestimmung der Dicke der Glimmerschichten aus der Abhängigkeit der Extinktion ε von der Schichtdicke d des Systems Glimmer + Lösung.

aber zu gering, um eine Entscheidung zu ergeben, ob hier nur eine Absorptionsbande (Anisotropie der Absorption) oder zwei (Verschiebung der Banden, weil die Farbstoffmoleküle einander nahekommen) vorhanden sind.

Schließlich sei hervorgehoben, daß so an der Fig. 8 als auch an Fig. 11 die Banden, die außer den polymeren vorhanden sind, auffallend niedrig sind; unvergleichbar niedriger, als das der Fall in der polymeren Lösung ist. Man könnte also noch an eine dritte Möglichkeit denken, nämlich, daß dem Polymerisat nur eine einzige, die „polymere" Bande zukommt, und die „Normalbanden" in der polymeren Lösung bzw. ihr „Rest" bei der Adsorption von nicht polymerisierten Molekülen herrühren. Nach einer Privatmitteilung von Herrn Prof. G. Scheibe weisen auch das Absorptions- und Sensibilisierungsspektrum gewisser substituierter Pseudoisozyanine auf diese Möglichkeit hin.

Versuche mit Glimmerpulver.

a) Einstelldauer des Gleichgewichtes und Reproduzierbarkeit. Der aus den Versuchen mit Glimmerplatten übernommene Gedanke, daß das Gleichgewicht sich praktisch

momentan, also höchstens in einigen Minuten einstellt, hat bei den Versuchen mit Glimmerpulver eine große Zahl unbrauchbarer Versuche ergeben, weshalb zuerst die Zeitabhängigkeit der adsorbierten Menge gezeigt sei.

Arbeitsweise: je 500 mg Glimmer (Fraktion unter 0,1 mm) in 25 ccm-Steilbrustflasche mit 5,0 ccm $3{,}32 \cdot 10^{-3}$-Lösung auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur geschüttelt.

Die Ergebnisse zeigt die Tab. IV. Man sieht, daß die adsorbierte Menge nach mehr als 5 Stunden, aber bestimmt nicht nach mehr als 28 Stunden, zugenommen hat. Bei allen weiteren Versuchen wurde also mindestens 28 Stunden geschüttelt. — Bei den Versuchen mit Glimmerplatten stellte sich, wie schon erwähnt, die maximale Extinktion praktisch momentan ein. Dieser Unterschied zwischen beiden Arten der Adsorptionen mag vielleicht darin begründet sein, daß beim Glimmerpulver nicht nur die Flächen der idealen Spaltbarkeit adsorbieren; außerdem ist bei der ungleichmäßigen Beschaffenheit des Glimmerpulvers vielleicht damit zu rechnen, daß es ziemlich lange dauert, bis die günstige Besetzung der Oberfläche erreicht ist.

Tabelle IV.

Einwirkungsdauer in Stunden:					
1/4	1	5	28	46	46
Farbstoffkonzentration · 10^3 nach der Einwirkung:					
1,38	1,23	1,17	1,03	1,07	1,03
Relative adsorbierte Menge in Proz.:					
58,4	62,9	64,8	69,0	67,8	69,0

Aus der Übereinstimmung der letzten drei Werte könnte man auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Versuche schließen. Wie aber noch die weiteren Versuche zeigen werden, ist die Streuung doch größer, als sie sich aus diesen Zahlen ergibt.

b) Vorhandensein eines Gleichgewichtes. Ein Gleichgewicht ist im allgemeinen vorhanden, wenn bei denselben Bedingungen sich derselbe Zustand einstellt, unabhängig vom Wege, auf dem man zu den betreffenden Bedingungen kommt. In unserem Fall bedeutet das folgendes: es ist ein Adsorptionsgleichgewicht vorhanden, wenn bei sonst gleichen Bedingungen die adsorbierte Menge eine eindeutige Funktion der Konzentration ist.

Zur Prüfung dieser Frage wurde dieselbe Glimmermenge mit drei Farbstofflösungen geschüttelt, wobei beim Versuch a) zuerst eine $3{,}89 \cdot 10^{-3}$-Lösung am Glimmer adsorbiert und nach der Einstellung des Gleichgewichtes durch Wasserzusatz eine „Ausgangskonzentration" von $1{,}94 \cdot 10^{-3}$ hergestellt wurde, beim Versuch b) wurde sofort eine $1{,}94 \cdot 10^{-3}$-Lösung verwendet und bei c) zuerst H_2O und dann die $3{,}89 \cdot 10^{-4}$-Pseudoisozyaninlösung [Gesamtkonzentration somit wie ad a) und b)] zugegeben. — Das Glimmerpulver (500 mg, Fraktion unter 0,1 mm) wurde mit jeder „Lösung" mindestens 28 Stunden geschüttelt.

Tabelle V.

Versuch	1. „Lösung"	2. „Lösung"	Gesamtkonz. beid. Lösung.	Konz. im Gleichgewicht	Proz. Adsorption
a)	5,0 ccm $3{,}89 \cdot 10^{-3}$	5,0 ccm H_2O	$1{,}94 \cdot 10^{-3}$	$9{,}19 \cdot 10^{-4}$ $9{,}01 \cdot 10^{-4}$	53,2
			Mittel:	$9{,}10 \cdot 10^{-4}$	
b)	10,0 ccm $1{,}94 \cdot 10^{-3}$	—	$1{,}94 \cdot 10^{-3}$	$8{,}06 \cdot 10^{-4}$ $9{,}42 \cdot 10^{-4}$ $7{,}84 \cdot 10^{-4}$	56,7
			Mittel:	$8{,}44 \cdot 10^{-4}$	
c)	5,0 ccm H_2O	5,0 ccm $3{,}89 \cdot 10^{-3}$	$1{,}94 \cdot 10^{-3}$	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	45,9

Man sieht also, daß zwar teilweise beträchtliche Schwankungen auftreten; man kann aber von einem Gleichgewicht sprechen, da die Resultate keinen Gang zeigen. — Diese Schwankungen und die Schwankungen bei der Adsorptionsisotherme sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß alle Versuche bei „Zimmertemperatur" ausgeführt worden sind, d. h. ohne Temperaturkonstanz (zwischen etwa 17 und 23° C). Außerdem hat sich beim Schütteln viel Schaum gebildet, aus dem der Farbstoff bzw. das Glimmerpulver an den obersten Seiten der Steilbrustflasche haften blieb und so dem Gleichgewicht entzogen wurde.

c) Adsorptionsisotherme. Die Abhängigkeit der spezifischen adsorbierten Menge a in Mol-Farbstoff/g Adsorbens (für den Fall, daß 500 g Glimmerpulver (Fraktion unter 0,1 mm) zu 5 ccm der Farbstofflösung gegeben und bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geschüttelt werden) von der Gleichgewichtskonzentration c' stellt

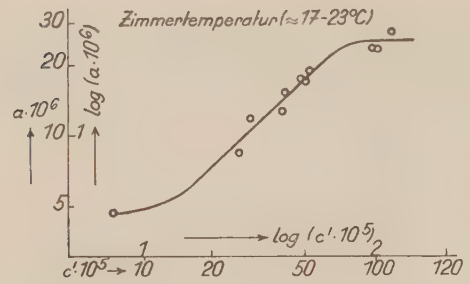


Fig. 12. Adsorptionsisotherme des ψ—i, am Glimmerpulver.

die Fig. 12 dar. Aus ihr ist ersichtlich, daß auch bei Konzentrationen, wo längst keine polymere Adsorption beobachtbar ist ($7{,}8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter), der Farbstoff doch noch adsorbiert wird. Im mittleren Konzentrationsbereich ($2{,}7$—$5{,}4 \cdot 10^{-4}$) besteht ein gleicher Adsorptionsmechanismus, was daraus ersichtlich ist, daß für dieses Gebiet die Gleichung

$$a = 0{,}018 \cdot C^{10{,}92}$$

gilt. Sie besitzt eine Ähnlichkeit mit der Ostwald-Boederke'schen Adsorptionsisotherme. In der Fig. 12 ist auch eine Sättigung der Oberflächen bei Gleichgewichtskonzentrationen über 10^{-3} angedeutet. Leider sind aber in diesem Gebiet die Möglichkeiten des Experimentierens sehr beschränkt, da in Fällen, wo die Anfangskonzentration der Lösung zur Polymerisation ausreicht, das Glimmerpulver von dem Farbstoff durch Zentrifugieren wegen der hohen Viskosität der Lösung nicht quantitativ getrennt werden kann.

Endlich sei noch ein

d) Versuch über Elektroosmose mit dem adsorbierten Farbstoff erwähnt.

Eine dünne Glasröhre (innerer Durchmesser 2 mm) wurde so U-förmig gebogen, daß sie in einem Zentrifugegefäß untergebracht werden konnte. Dieses U-Rohr wurde mit einer verdünnten ψ—i-Lösung gefüllt, in der Glimmerpulver suspendiert war, und zentrifugiert. Im unteren Teil der Röhre sammelte sich ein kompakter Pfropfen aus Glimmer, an dem ψ—i adsorbiert war. Die überstehende Lösung konnte abgegossen werden und die oberen Teile des U-Rohrs nach Waschen mit Leitfähigkeitswasser gefüllt werden. Beim Anlegen einer Spannung von 220 V (Pt-Elektroden) ist das Wasser nach einigen Minuten deutlich an der Seite des positiven Pols hochgestiegen; daraus folgt, daß der am Glimmer adsorbierte Farbstoff der Lösung gegenüber eine positive Ladung besitzt. (Um das elektrokinetische Potential des Glimmers oder aber sogar des Glases dem Wasser gegenüber kann es sich nicht gehandelt haben, da beide negativ sind.)

Unter der Voraussetzung, daß die Adsorption an Glimmerpulver ebenso verläuft wie an Glimmerplatten, erscheint es wahrscheinlich, daß die positive Aufladung des adsorbierten Pseudoisozyanins dadurch zustande kommt, daß an einigen Stellen sich auf die monomolekular mit dem Farbstoff bedeckte Fläche noch Farbstoffkationen adsorbieren, während ihre Anionen mehr oder weniger in der Lösung beweglich bleiben. Für eine solche nachträgliche Adsorption an einigen Stellen scheint auch die Tatsache zu sprechen, daß bei der polymeren Adsorption kaum alle zur Verfügung stehenden Stellen der Glimmeroberfläche bedeckt werden können, da die adsorbierten Polymerisate gegeneinander alle (bei einer 6-zähligen Achse) möglichen Lagen einnehmen können. Der gemessene Flächenbedarf ergab sich (allerdings im Bereich der Meßfehler) noch sogar etwas kleiner, als er bei dichtester Besetzung sein könnte.

Adsorption an Silberhalogeniden.

Der Glimmer erscheint als besonders gutes Mittel für das Studium der Adsorption des Pseudoisozyanins an Ionengittern. Nachdem aber die technische Bedeutung der Zyaninfarbstoffe in ihrer Anwendung als Sensibilisatoren begründet ist, interessiert sich die Technik vor allem für die Adsorption der Zyaninfarbstoffe an Silberhalogeniden. Mit dieser Frage haben sich besonders S. E. Sheppard[42]) und Mitarbeiter schon im Jahre 1928, besonders aber ungefähr gleichzeitig mit dem Entstehen vorliegender Arbeit[43]) beschäftigt. Es ist interessant, die Sheppard'schen Ergebnisse mit unseren zu vergleichen. — Es ergab sich, daß das Farbstoffkation an Silberhalogeniden durch Ionenkräfte adsorbiert wird; fällt man z. B. das AgCl mit Cl'-Überschuß, so tritt eine starke Adsorption ein; sie bleibt aber aus, wenn der Niederschlag mit einem Ag'-Überschuß bereitet war. Auch bei der Adsorption an Silberhalogeniden erfolgt bald eine Sättigung; die Bedeckung der Oberfläche ist dann monomolekular, und der Flächenbedarf des Einzelions beträgt nach Sheppard für das Pseudoisozyanin 58 Å²[44]). Dieser Sättigung folgt aber in verschiedenen Fällen ein nochmaliger Anstieg der Adsorptionsisotherme, der nochmals ein waagrechter Teil der Kurve folgt. Die zweite Sättigung entspricht

[42]) S. Sheppard und H. Crouch, J. physic. Chem. **32**, 751, zitiert nach Chem. Zbl. **99**, I, 3143 (1928).

[43]) S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. D. Walker, J. chem. phys. **7**, 265 (1939).

[44]) Zitiert nach J. Götze und H. Socher, Zum Problem der Sensibilisierung des Halogensilbers durch Zyaninfarbstoffe (Berlin 1940).

ach Sheppard einer bimolekularen Besetzung er Oberfläche. Während bei der ersten Adsorpionsschicht dem Adsorbens die hydrophyle Seite es Farbstoffions zugekehrt ist, ragt dieselbe bei er zweiten Schicht in die Lösung. Ein mit Br^--Überschuß bereitetes AgBr-Sol wird durch die quivalente Farbstoffmenge ausgeflockt und urch weiteren Farbstoffzusatz wieder kolloid elöst. Von derjenigen am Glimmer unterscheidet ich die Adsorption an Silberhalogeniden auch adurch, daß sie „irreversibel" ist, woraus zu chließen ist, daß hier das Pseudoisozyaninion tärker gebunden wird.

Wie ersichtlich, stehen Sheppard's Unteruchungen im wesentlichen mit unseren im Einlang. Das Auftreten der zweiten Einfachschicht, ie Sheppard beobachtete, kann vielleicht daurch erklärt werden, daß hier vermutlich im Gegensatz zu der Adsorption am Glimmer, wo usschließlich die Farbstoffkationen adsorbiert erden, eine „Äquivalentadsorption" erfolgt, d. h. ie adsorbierten Farbstoffkationen ziehen auch re Anionen aus der Lösung mit, wodurch erst ieselbe elektrisch neutral bleibt. Diese Anionen önnten dann die Adsorption der zweiten Farbtoffschicht durch elektrostatische Anziehung nterstützen. In diesem Zusammenhang erscheint uch die Tatsache wichtig, daß Sheppard's Veruche mit dem wenig löslichen Farbstoffjodid auseführt wurden. — Die Adsorption am AgBr erolgt an den Oktaederflächen. Es ist merkwürdig, aß die Oktaederflächen des AgBr-Gitters nur mit Br^-- (bzw. Ag^+-) Ionen bedeckt sind, wobei dieelben in dieser Ebene in einer hexagonalen Anrdnung auftreten, wie die K^+- der Glimmerspaltlächen. Den Verhältnissen am Glimmer gegenber zeigt sich aber insofern ein Unterschied, als ier der Abstand zwischen zwei Br^-- der Oktaederläche 4,07[45]) AE, die auf ein Br^- entfallende läche also $\frac{(4{,}07^2)}{2}\sqrt{3} = 14{,}36\,(AE)^2$ beträgt. Damit der von Sheppard gefundene Wert von 8 $(AE)^2$ herauskäme, müßten von einem Pseudosozyaninion 4 Br^- ($4 \cdot 14{,}36 = 47{,}44\ AE^2$) bedeckt erden, während am Glimmer nur 3 bedeckt erden.

Zusammenfassung.

Nach einer kurzen Wiedergabe der wichtigten Ergebnisse der bisherigen physikalisch-chenischen Untersuchung des Pseudoisozyanins sowie der wichtigsten Gesichtspunkte, unter denen gegenwärtig das Adsorptionsproblem im allgemeinen betrachtet wird, wurden die von Scheibe und Mitarbeiter entdeckten Erscheinungen der polymeren Adsorption wiedergegeben. Dabei wurde die Aufgabe gestellt, die Adsorption des Pseudoisozyanins am Glimmer genauer zu prüfen, besonders in bezug auf die Struktur der Adsorptionsschicht und auf das Adsorptionsspektrum des adsorbierten Pseudoisozyanins.

Es ergab sich, daß die Adsorption reversibel ist; es stellt sich ein Gleichgewicht ein, und es läßt sich für ein mittleres Gebiet die Adsorptionsisotherme formelmäßig darstellen. Bei Farbstoffkonzentrationen über $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ wird die Glimmeroberfläche mit dem polymerisierten Farbstoff vollständig bedeckt; die Messung der Extinktion solcher Schichten sowie die Bestimmung der Fläche, die ein Farbstoffion bedeckt, ergab, daß dabei der Glimmer mit einer monomolekularen Pseudoisozyaninschicht bedeckt ist, wobei die Farbstoffionen auf ihren längeren Kanten stehen. Für das Zustandekommen der polymeren Adsorption erscheint die Tatsache wichtig, daß der Abstand beider — je eine halbe positive Ladung tragender — Stickstoffatome des Pseudoisozyanins mit dem Abstand in der Glimmerspaltfläche übereinstimmt, um welchen die Stellen voneinander entfernt sind, wo je eine halbe positive Ladung fehlt, d. h. mit dem Abstand von je zwei K^+ des ursprünglichen Gitters. — In der Extinktionskurve des adsorbierten Farbstoffes erscheint nur die polymere Bande stark, daneben aber eine breitere, wesentlich schwächere Bande mit einem Maximum bei etwa 5300 AE. Das Vorhandensein nur dieser Bande (also das „Fehlen" der Bande bei rund 4900 AE) läßt sich auf zwei Weisen erklären. 1. Die 3 Hauptbanden des in der Lösung polymerisierten Farbstoffes werden in drei zueinander senkrechten Richtungen des Raumes absorbiert (wobei man alle drei Richtungen angeben kann) und die Bande bei rund 4900 AE erscheint bei der Adsorption deshalb nicht, weil der elektrische Vektor des eingestrahlten Lichtes keine Komponente in die Richtung geben kann, in der das für diese Bande maßgebende Elektron schwingen kann. 2. Auch bei der Adsorption werden beide „Normalbanden" stark nach längeren Wellen verschoben, was bei eingetrockneten Farbstoffschichten tatsächlich zu beobachten ist. Die Bande bei $\gamma = 5300$ AE würde also bei der Adsorption durch eine Überlagerung beider, stark rotverschobener Normalbanden des Farbstoffes entsprechen. Welcher von beiden Fällen tatsächlich vorliegt, kann auf Grund der vorhandenen

[45]) Berechnet aus der Gitterkonstante des AgBr-Gitters, die 5,755 AE beträgt. [Siehe V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze (Oslo 927), 145.]

Experimente nicht geschlossen werden, da die beobachteten Effekte zu gering sind.

Die verwendeten Meßmethoden sowie die Reproduzierbarkeit der Messungen werden eingehend diskutiert.

* * *

Herrn Prof. Dr. G. Scheibe, in dessen Institut die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sehr wertvolle Hinweise bei ihrer Ausführung sowie sein großes Entgegenkommen zu Dank verpflichtet. Ich möchte auch seinem Assistenten, Herrn Dr.-Ing. A. Schöntag, für seine aufopfernde Hilfe danken. Ich danke schließlich der Deutschland-Stiftung des Mitteleuropäischen Wirtschaftstages, Berlin, als deren Stipendiat ich die vorstehende Arbeit ausgeführt habe.

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Firma F. Blumhoffer Nachfolger, Köln.

Theoretische Betrachtungen über Emulsionen und ihre Entmischung.

Von Alfred Dobrowsky (Köln). (Eingegangen am 7. April 1941)

Der bisherige Stand des Problems.

Über die Entmischung von Emulsionen liegen zahlreiche Arbeiten vor[1]), doch ist es erst Lederer[2]) gelungen, eine in manchen Fällen brauchbare Formel für den zeitlichen Verlauf der Demulgierung zu geben.

Demulgierung oder Entmischung nennen wir die Vereinigung der sich absetzenden emulgierten Teilchen zu einer zusammenhängenden Phase V.

Für die Entmischungsgeschwindigkeit macht Lederer versuchsweise den Ansatz

$$\frac{dV}{dt} = (1 - V)\, V^{\frac{1}{2}}$$

aus dem durch Integration

$$t = k \cdot \ln \frac{1 + \sqrt{V}}{1 - \sqrt{V}}$$

folgt. In diesen Formeln wird also $\frac{dV}{dt}$ und t als Funktion des schon abgeschiedenen Volums dargestellt. Schließlich teilt dieser Forscher noch Beobachtungen am System Petroleum-Igepon mit, die eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten zeigen.

* * *

Wenn wir nach Lederers Formel das abgeschiedene Volum als Funktion der Zeit darstellen, erhalten wir

$$V = \left(\frac{e^t - 1}{e^t + 1}\right)^2$$

und in graphischer Darstellung das V, t-Diagramm in Fig. 1.

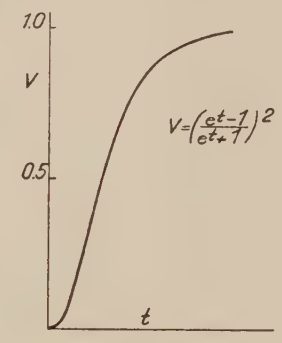


Fig. 1

Durch Differenzierung erhalten wir

$$\frac{dV}{dt} = \frac{e^t - 1}{e^t + 1} - \left(\frac{e^t - 1}{e^t + 1}\right)^3 = \frac{4\, e^t (e^t - 1)}{(e^t + 1)^3}$$

und graphisch das Diagramm der Fig. 2.

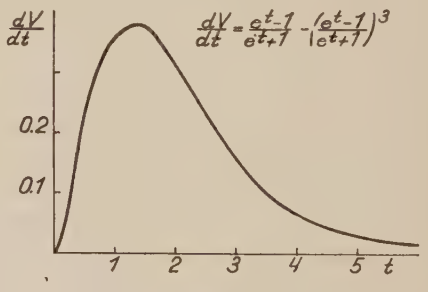


Fig. 2

Für kleinere Werte von t gilt näherungsweise

$$\frac{dV}{dt} \simeq \frac{t}{2},$$

insbesondere wird

$$\frac{dV}{dt} = 0 \quad \text{bei} \quad t = 0,$$

---

[1]) Literaturzusammenstellung z. B. in Freundlich, Kapillarchemie, 4. Auflage (Leipzig 1930/32).

[2]) E. L. Lederer, Kolloid-Z. **71**, 61 (1935).

für große t ist

$$\frac{dV}{dt} \simeq \frac{4}{e^t}.$$

Die Bedingung für das Maximum der Kurve

$$\frac{dV}{dt} = f(t)$$

lautet

$$\frac{d^2V}{dt^2} = 0,$$

wofür sich aus

$$e^t = 2 \pm \sqrt{3},$$

als einziger physikalisch möglicher Wert $t = 1{,}317$ ergibt. Dies besagt, daß die Demulgierungsgeschwindigkeit, von 0 ansteigend, erst nach einiger Zeit ihren Maximalwert erlangt.

Die Bedingung für die Wendepunkte, von denen nur einer physikalisches Interesse beansprucht, lautet:

$$0 = e^{3t} - 11\, e^{2t} + 11\, e^t - 1.$$

Daraus ergeben sich drei reale Werte, von denen aber nur zwei physikalische Bedeutung haben, nämlich

$$t_1 = 0$$
$$t_2 = 2{,}29.$$

Die Demulgierungsgeschwindigkeit fällt also bald nach Erreichung des Maximums ab, um sich dann asymptotisch der Null zu nähern.

Lederer's Formeln, aus denen wir mathematische Konsequenzen zogen, sind ein Ergebnis der Empirie. Eine theoretische Begründung konnte ihnen Lederer nicht unterlegen.

Man kann sogar erkennen, daß Lederer's Formeln in manchen Gebieten von V versagen müssen. Für $t = 0$ ergab sich oben $\frac{dV}{dt} = 0$, und dieser Wert ist unverständlich. Im Gegenteil muß geradezu Beginn der Demulgierung $\frac{dV}{dt}$ ein Maximum sein, denn die Fallbewegung der emulgierten Teilchen in der Flüssigkeit vollzieht sich ohne Beschleunigung nach dem Stokes'schen Gesetz. Hier könnte nur der Einwand gemacht werden, daß die emulgierten Teilchen bei Berührung zusammenfließen und daß die so entstandenen größeren Tröpfchen eine höhere Sinkgeschwindigkeit erlangen. Dadurch könnte zwar das Maximum von $\frac{dV}{dt}$ in ein Gebiet $t > 0$ verlegt werden, niemals aber könnte bei $t = 0$ auch $\frac{dV}{dt} = 0$ werden. Lederer's Formel führt also in ihren Konsequenzen zu physikalischen Widersprüchen.

* * *

Eine mathematische Formulierung des Demulgierungsvorganges hat folgenden Anforderungen zu entsprechen:

1. Der Theorie muß eine physikalische Vorstellung als Grundlage dienen.
2. Zwischen Theorie und Beobachtung muß Übereinstimmung bestehen. Diejenigen Formeln, die sich in manchen Fällen bewährt haben, müssen sich als Spezialfälle bzw. erste Näherungen der Theorie ergeben.

Im folgenden wird der Versuch unternommen, eine Energieverteilungsfunktion einzuführen und hieraus ein Größenverteilungsgesetz abzuleiten, aus dem sich der Demulgierungsvorgang durch Anwendung des Stokes'schen Gesetzes ergibt.

Energetische Betrachtungen.

Die Emulgierung einer zusammenhängenden flüssigen Phase erfordert Energieaufwand. Ohne Energiezufuhr bildet sich in einem aus zwei oder mehreren flüssigen Phasen bestehenden System keine Emulsion. Jede Emulsion ist instabil, das heißt, die Entmischung in eine möglichst geringe Anzahl von zusammenhängenden Phasen ist nur eine Frage der Zeit. Die Entmischung erfolgt unter Energieabgabe. Die energetischen Veränderungen sind durch die Oberflächenspannung bedingt. Die Oberflächenspannung, die an der Grenzfläche der Phasen 1 und 2 wirksam ist, wird mit $\sigma_{1,2}$ bezeichnet. Im allgemeinen ist sie für jedes Flüssigkeitspaar verschieden und nur abhängig von der Temperatur. Es soll ein System aus zwei nicht mischbaren Phasen (1, 2) betrachtet werden. Durch mechanische Energiezufuhr soll nach hinlänglich langer Zeit ein Verteilungszustand herbeigeführt sein, der nun statistisch behandelt werden möge. Wir wollen verschiedene Volumina betrachten, die einzelne emulgierte Individuen enthalten. Das betrachtete Volum wollen wir als groß gegenüber der durchschnittlichen Größe der Individuen annehmen, aber klein gegenüber dem durchschnittlichen Abstand dieser. Solche Volumina, die die dispergierte Phase in feinerer Verteilung beinhalten, sind energiereicher, befinden sich also in einem höheren Energieniveau. Solche mit gröberer Dispergierung sind weniger energiehältig. Der Energieinhalt sei auf die Masseneinheit der dispergierten Phase bezogen.

Der Energieinhalt als Funktion des Dispersitätsgrades.

Wir nehmen ein Teilchen vom Radius r_0 an und erhalten die Größe der verschiedenen Individuen durch jeweilige Multiplikation mit p.

Dieser Parameter bestimmt also die Größe der emulgierten Teilchen. Mit dem Gesamtvolum der emulgierten Teilchen ist r_0 und p durch die Gleichung verbunden

$$V = \frac{4\pi}{3} \cdot r_0^3 p^3 \cdot \zeta,$$

wobei ζ die Zahl der emulgierten Teilchen bedeutet. Den Maximalwert erreicht p, wenn das Gesamtvolum sich in der energetisch niedrigsten Form befindet, als eine in der Phase 2 schwimmende Flüssigkeitskugel. Dann ist ($\zeta = 1$)

$$p_{max} = \frac{1}{r_0} \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}.$$

Daß die Arbeit, die bei der Dispergierung gegen die Oberflächenspannung geleistet wird, durch den Anfangs- und Endwert des Parameters p eindeutig bestimmt ist, kann man leicht folgendermaßen zeigen:

Bei einer Änderung der Teilchengröße ϱ ändert sich auch die Teilchenzahl ζ. Die Änderung der gesamten Oberfläche F (Summe der Oberflächen aller Teilchen) berechnet sich bei einheitlicher Größe aller Teilchen zu

$$F = 4\pi \cdot \varrho^2 \zeta$$

$$d\varrho = r_0 \cdot dp$$

$$V = \frac{4\pi \varrho^3}{3} \zeta$$

$$\zeta = \frac{3V}{4\pi r_0^3 p^3}$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right)_\zeta \cdot d\varrho + \left(\frac{\partial F}{\partial \zeta}\right)_\varrho \cdot d\zeta$$

$$d\zeta = \frac{-9V}{4\pi r_0^3 p^4}$$

Es folgt daraus

$$dF = -\frac{3V}{r_0 p^2} \cdot dp.$$

Die bei einer Flächenvergrößerung gegen die Oberflächenspannung zu leistende Arbeit ist

$$A = \int \sigma_{1,2} \cdot dF.$$

Die zur Überführung aller (gleichgroß angenommenen) Teilchen mit dem Gesamtvolum V vom Radius r_0 ($p = 1$) bis zur Größe $r_0 p$ aufzuwendende Arbeit ist

$$A = \int_1^p \sigma \cdot dF = -\int_1^p \frac{3\sigma V}{r_0 p^2} \cdot dp = \frac{3\sigma V}{r_0} \left(\frac{1}{p} - 1\right).$$

Beziehen wir den Energieinhalt auf den Normalzustand ($p = 1$), so wird die Arbeit, die notwendig ist, die Masseneinheit der Phase 1 in den Zustand p überzuführen, gleich sein

$$A = \frac{1}{p} - 1.$$

Die statistische Verteilung der Energie nach dem Boltzmann-Einstein'schen Theorem.

Nun wollen wir untersuchen, in welcher Weise die statistische Verteilung aller Systeme $V_{p_1} \ldots V_{p_n}$, bezogen auf die Masseneinheit, ermittelt werden kann, deren Energieinhalt im allgemeinen von dem des Normalzustandes $p = 1$ verschieden sein wird. Der Energieinhalt ist, wie schon erwähnt, durch den Parameter p eindeutig bestimmt. Wir nehmen nun an, daß die Energie, die zur Emulgierung verbraucht wurde, statistisch auf die einzelnen Individuen verteilt sei. Das Boltzmann-Einstein'sche e^{-hx}-Theorem gibt uns die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes als Funktion seines Energieniveaus, vom Normalzustand aus gerechnet, an. Die Wahrscheinlichkeit $W(p)$ des Zustandes, in dem die Masseneinheit eine dem Zustand p entsprechende Energie aufweist, ist für ein spezielles dp

$$W(p) \cdot dp = B \cdot e^{-k \cdot A(p)} \cdot dp.$$

$A(p)$ ist die Arbeit, die notwendig ist, die Masseneinheit aus dem Normalzustand in den betrachteten überzuführen und gleichzusetzen mit

$$A(p) = k\left(\frac{1}{p} - 1\right),$$

so daß wir die Verteilungsfunktion erhalten

$$W(p) \cdot dp = B \cdot e^{-k\left(\frac{1}{p} - 1\right)} \cdot dp,$$

in der B und k Konstanten sind.

Bei Wahl passender Einheiten können wir bequemer schreiben

$$W(p) \cdot dp = e^{1 - \frac{1}{p}} \cdot dp.$$

Die energetischen Verhältnisse sind in Fig. 3 dargestellt. Daraus sieht man, daß der stabilste Zustand (mit dem tiefsten Energieniveau) bei p_{max} liegt.

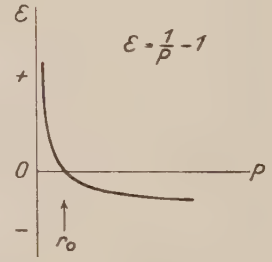


Fig. 3

Durch Energiezufuhr kann man den Mittelwert von p zu kleineren Werten vermindern. Zur Vereinfachung haben wir dem Radius eines emulgierten Teilchens, dessen Energieniveau dem

Mittelwert entspricht (r_0), den Parameter $p = 1$ zugeordnet.

Die Gleichung

$$W(p) \cdot dp = e^{1-\frac{1}{p}} \cdot dp$$

gibt die Wahrscheinlichkeit an, die Masseneinheit im Zustand p vorzufinden (Fig. 4).

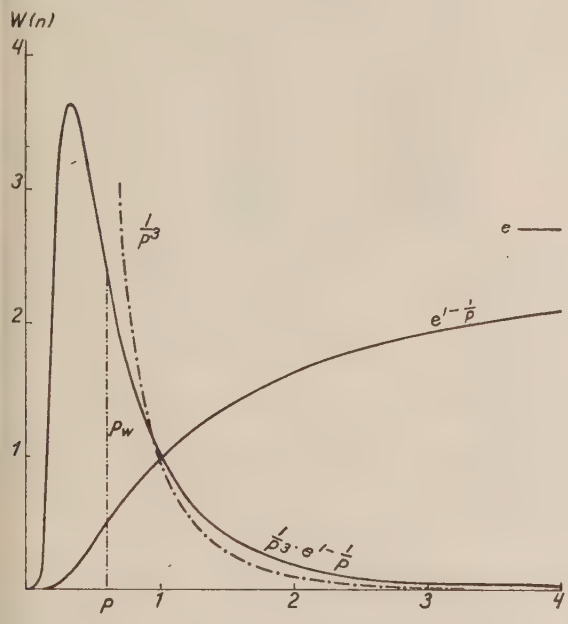


Fig. 4

Wenn eine betrachtete Masse der Größe

$$e^{1-\frac{1}{p}} \cdot dp$$

in Kugeln vom Radius $r_0 p$ aufgeteilt werden soll, so ist die Anzahl der Kugeln

$$n \cdot dp = \frac{3 \cdot e^{1-\frac{1}{p}}}{4\pi \cdot r_0^3 p^3}$$

und dies ist auch die Wahrscheinlichkeit, n Kugeln vom Radius $r_0 p$ anzutreffen. Bei entsprechender Wahl der Einheiten erhält man für

$$W(n) \cdot dp = \frac{1}{p^3} \cdot e^{1-\frac{1}{p}} \cdot dp.$$

Die Kurve $W(n) = f(p)$ ist aus der Fig. 4 ersichtlich. Einige Werte können der Tabelle I entnommen werden.

Die Kurve verläuft aus dem Ursprung des Koordinatensystems zunächst asymptotisch mit der Abszisse und steigt dann rasch an. Physikalisch bedeutet das, daß Teilchen einer noch endlichen Größe den Grenzwert bilden. Die Kurve erreicht ein spitzes Maximum, das dem p-Wert der häufigsten Kugeln entspricht. Sodann fällt die

Tabelle I.

p	$W(n)$	
0	0	
0,01	0	
0,05	$46 \cdot 10^{-6}$	
0,1	0,123	
0,15	1,04	
0,166 ...	1,45	Wendetangente $\frac{dW(n)}{dp}$
0,2	2,28	$= +25{,}9$
0,3	3,61	
0,33 ...	3,66	Maximum von $W(n)$
0,4	3,48	
0,5	2,94	Wendetangente $\frac{dW(n)}{dp}$
0,75	1,70	$= -5{,}88$
1	1	
1,5	0,415	
2	0,206	
2,5	0,0857	
3	0,0721	
3,5	0,0476	
4	0,033	
4,5	0,0240	
5	0,0178	
5,5	0,0137	
10	0,00246	
100	$2{,}69 \cdot 10^{-6}$	

Kurve, um sich wieder der Abszisse asymptotisch zu nähern.

Differenzierung ergibt

$$\frac{dW(n)}{dp} = \frac{e^{1-\frac{1}{p}} \cdot \left(\frac{1}{p} - 3\right)}{p^4}$$

und dieser Differentialquotient wird 0 bei $p = 0$, $p = 1/3$ (Maximum), $p = \infty$.

Ferner ist

$$\frac{d^2W(n)}{dp^2} = \frac{e^{1-\frac{1}{p}}}{p^5} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{8}{p} + 12\right),$$

woraus sich durch Nullsetzen die Abszissen für die Wendetangenten aus

$$12\,p^2 - 8\,p + 1 = 0$$

zu $p = 1/2$, $p = 1/6$ ergeben.

Die Steigung in diesen Punkten ist

bei $p = 1/6$ + 25,9,
bei $p = 1/6$ — 5,88.

Endlich ist der Radius des Krümmungskreises im Maximum

$$\varrho = \frac{1}{\frac{d^2W(n)}{dp^2}} = -\frac{e^2}{3^6} = -0{,}0101\,,$$

also klein, was physikalisch bedeutet, daß vor und nach diesem spitzen Maximum die Häufigkeit kleinerer und größerer emulgierter Teilchen stark abfällt.

Hat man nicht durch Wahl der Einheiten die Koeffizienten entfernt, so ergibt sich für $W(n)$ die allgemeinere Formel

$$W(n) = \frac{k_1}{p^3} \cdot e^{k_2\left(1-\frac{1}{p}\right)}$$

und weiter:

$$\frac{dW(n)}{dp} = \frac{k_1}{p^4}\left(\frac{k_2}{p} - 3\right) \cdot e^{k_2\left(1-\frac{1}{p}\right)}$$

$$\frac{d^2W(n)}{dp^2} = \frac{k_1}{p^5} \cdot e^{k_2\left(1-\frac{1}{p}\right)} \cdot \left(\frac{k_2}{p^2} - \frac{8k_2}{p} + 12\right)$$

$$\frac{d^2W(n)}{dp^2} = 0 \text{ bei } \frac{e^{k_2\left(1-\frac{1}{p}\right)}}{p^5} = 0,$$

also bei $p = 0$ und $p = \infty$,

und bei $12p^2 - 8k_2p + k_2 = 0$,

also bei $p = \frac{2k_2 \pm \sqrt{4k_2^2 - 3k_2}}{6}$.

Die gesamte Anzahl N der emulgierten Teilchen wird durch Integration erhalten:

$$N = \int_0^\infty \frac{1}{p^3} \cdot e^{1-\frac{1}{p}} \cdot dp.$$

Nach der Substitution $x = -\frac{1}{p}$ erhält man das Integral in der Form

$$N = -\int x \cdot e^{1+x} \cdot dx,$$

worauf sich nach der Substitution $1 + x = z$ das Integral zu

$$N = \int (z-1) \cdot e^z \cdot dz = (z-1)e^z - e^z$$

berechnet.

Daher ist

$$N = \int_0^\infty \frac{1}{p^3} \cdot e^{1-\frac{1}{p}} \cdot dp = \left| \left(1 + \frac{1}{p}\right) \cdot e^{1-\frac{1}{p}} \right|_0^\infty = e.$$

Dies ist der Flächeninhalt der von der $W(n)$-Kurve und der p-Achse eingeschlossenen Fläche.

Einem Individuum entspricht daher die Fläche

$$\frac{e}{N},$$

(N = Gesamtzahl der Individuen), so daß gilt

$$n\frac{e}{N} = \Delta W \cdot \Delta p.$$

Während die häufigste Größe, wie früher ausgeführt, bei

$$\frac{dW(n)}{dp} = 0,$$

also bei $p = 1/3$ liegt, wird die wahrscheinlichste Größe ($r_0 p_w$) so gefunden, daß man die durch Integration von 0 bis ∞ erhaltene Fläche halbiert. Größere Teilchen als $r_0 p_w$ sind dann ebenso wahrscheinlich, das heißt zahlreich, als kleinere (Fig. 4)

$$\frac{e}{2} = \left(1 + \frac{1}{p_w}\right) \cdot e^{1-\frac{1}{p_w}}.$$

Aus dieser transzendenten Gleichung berechnet sich $p_w = 0{,}5953\ldots$

Die Integration der allgemeineren Fassung berechnet sich zu

$$W(n) = \int_0^\infty k_1 \frac{1}{p^3} \cdot e^{k_2\left(1-\frac{1}{p}\right)} \cdot dp =$$

$$= \left| \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{p}\right) \cdot e^{k_2\left(1-\frac{1}{p}\right)} \right|_0^\infty = \frac{k_1}{k_2^2} \cdot e^{k_2}.$$

Mit den vorstehenden Formeln ist die Verteilung der individuellen Größen als Funktion der statistischen Energieverteilung des Systems festgelegt.

* * *

Die Fallbewegung der einzelnen Individuen.

Nun wollen wir die Bewegung der einzelnen emulgierten Teilchen betrachten. Zuvor machen wir einige vereinfachende Annahmen:

1. Der Fall sei orthokinetisch, das heißt, das fallende Teilchen soll bei Berührung mit einem anderen sich nicht mit diesem vereinigen.
2. Die Brown'sche Bewegung sei zu vernachlässigen, da der Abstand zwischen den einzelnen Individuen groß gegen die durch die Brown'sche Bewegung verursachten Weglängen sei, so daß kein Zusammenfließen der emulgierten Teilchen stattfindet.

Experimentell finden sich diese Annahmen in sehr verdünnten Emulsionen verwirklicht.

Hier ist der Ort, auf eine Eigentümlichkeit des Falles der emulgierten Teilchen hinzuweisen. Zunächst wollen wir die Fallbewegung eines einzigen vorhandenen Teilchens E betrachten, das mit der Stokes'schen Geschwindigkeit v fällt.

Betrachten wir nun eine Emulsion (Fig. 5) und in dieser ein einzelnes Individuum E, dessen Fallbewegung nach dem Stokes'schen Gesetz mit der gleichförmigen Geschwindigkeit v erfolgen soll. Welche Zeit braucht E zur Erreichung der Oberfläche von V? Nach der Zeit $t_2 - t_1$ ist das emulgierte Teilchen eine gewisse Strecke gefallen und die Oberfläche ist um ein Beträchtliches gestiegen. Man könnte zunächst denken, daß das Näherkommen der Phase V_2 die Zeit verkürzt, die E zum Auftreffen auf die Oberfläche benötigt.

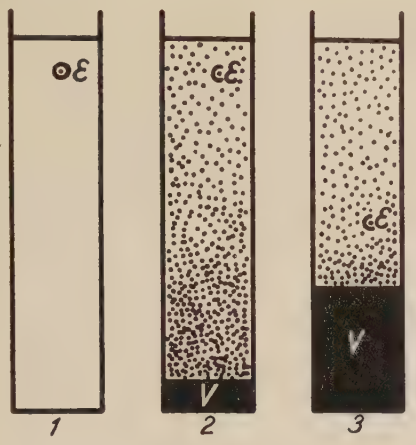


Fig. 5

Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, daß die Fallzeiten in beiden Fällen gleich sind. Wenn $\frac{dV}{dt}$ die sich in der Zeiteinheit abscheidende Phase bedeutet, so ist die Geschwindigkeit des Näherkommens der Oberfläche

$$v_{ph} = \frac{dV}{q \cdot dt}.$$

Die Geschwindigkeit des emulgierten Teilchens v vermindert sich, da die Flüssigkeitssäule der Emulsion durch die sich sammelnde zusammenhängende Phase emporgeschoben wird, um

$$v - \frac{dV}{q \cdot dt}.$$

Im Raum V war ursprünglich ebenfalls Emulsion, durch die Abscheidung hat sich die eine Phase am Boden gesammelt, und die die Emulsion tragende Phase mit der Geschwindigkeit $\frac{dV}{q \cdot dt}$ hinaufgeschoben.

Die resultierende Geschwindigkeit ist also:

$$v = v - \frac{dV}{q \cdot dt} + \frac{dV}{q \cdot dt} = v.$$

Die Relativgeschwindigkeit von E zur Oberfläche ist also in beiden Fällen gleich, daher müssen auch die Zeiten bis zur Vereinigung mit der zusammenhängenden Phase vom Näherkommen der Phasenoberfläche unabhängig sein.

Wir wollen nun den Demulgierungsvorgang einer Emulsion betrachten, deren Teilchengröße nach der statistischen Energieverteilung bestimmt wird. Nach dem Stokes'schen Gesetz ist die Fallgeschwindigkeit der Individuen dem Quadrat ihres Radius, also ihrem Querschnitt, proportional. Das Stokes'sche Gesetz für die Bewegung kugelförmiger Teilchen in einem widerstrebenden Mittel lautet

$$v = \frac{2}{9\eta}(\delta_2 - \delta_1)\, g \cdot \varrho^2,$$

η = Viskosität; δ_1, δ_2 = spezifisches Gewicht der beiden Phasen; g = Gravitationskonstante; ϱ = Radius der kugelförmigen fallenden Masse $= r_0 p$.

Die Fallzeit des Einheitsteilchens (r_0) von der Oberfläche der Emulsion bis zur Grundfläche der abgeschiedenen Phase wählen wir als Zeiteinheit.

Betrachten wir nun den Demulgierungsvorgang an Hand der Fig. 6.

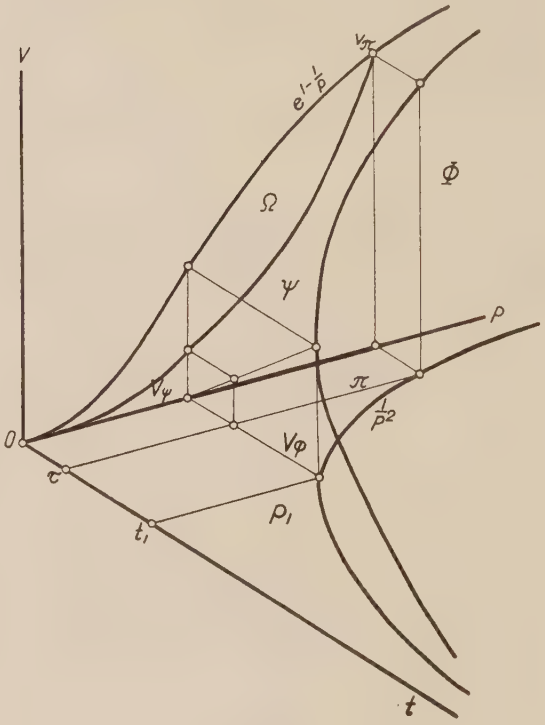


Fig. 6

Die gesamte Menge der emulgierten Phase (oder des ihr proportionalen Volums, wie wir der Bequemlichkeit halber von nun an sagen wollen), ist durch die Fläche dargestellt, die durch die Kurve $e^{1-\frac{1}{p}}$ und die p-Achse eingeschlossen ist.

An Stelle des Parameters p können wir zur Kennzeichnung der individuellen Größe der emulgierten Teilchen für die folgenden Betrachtungen oft besser die charakteristische Fallzeit t (von der Emulsionsoberfläche bis zum Spiegel der demulgierten Flüssigkeit) einführen, die mit p durch die Gleichung $t = \frac{1}{p^2}$ verbunden ist.

v_t ist das Volum aller emulgierten Teilchen, die infolge ihrer Größe $\left(r_0 p = r_0 \frac{1}{\sqrt{t}}\right)$ die charakteristische Fallzeit t aufweisen. Da diese Individuen gleichmäßig in der Phase 2 verteilt sind, wird sich das Volum v_t in der Zeit t absetzen, wobei wegen der gleichförmigen Fallbewegung der emulgierten Teilchen

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = \text{konst.}$$

bleibt.

Wenn wir uns im Zeitpunkt $\tau = \frac{1}{\pi^2}$ befinden, so haben sich alle Individuen der Größe $> r_0 \pi$ schon abgeschieden.

Die durch die Kurve $e^{1-\frac{1}{p}}$ und v_t und die p-Achse eingeschlossene Fläche nennen wir Φ (Fig. 9).

Aber auch die Individuen der Größe $r_0 p_1$ haben sich zum Teil schon abgeschieden. Von den Individuen der Größe $r_0 p_1$ mit der Fallzeit

$$t_1 = \frac{1}{p^2}$$

hat sich zur Zeit $t = \tau$ die Menge abgeschieden:

$$v_\psi = \frac{\tau \cdot v_\varphi}{t_1} = \frac{\frac{1}{\pi^2} \cdot e^{1-\frac{1}{p_1}}}{\frac{1}{p_1^2}} = \frac{p_1^2}{\pi^2} \cdot e^{1-\frac{1}{p_1}}.$$

Die Projektion aller v_ψ auf die V, p-Ebene ergibt die Kurve V_π, V_ψ, 0 (Fig. 7). Die hierdurch und v_π und die p-Achse eingeschlossene Fläche bezeichnen wir mit Ψ. Die durch sie symbolisierten Individuen haben sich zur Zeit $\tau = \frac{1}{\pi^2}$ schon abgeschieden, obwohl ihre charakteristische Fallzeit größer als τ ist.

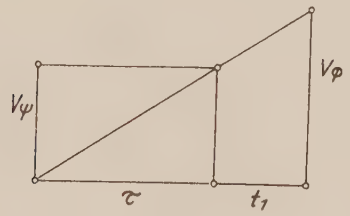


Fig. 7

Die Individuen der Fläche Ω werden sich erst nach dem Zeitpunkt τ abscheiden.

Diskussion der Φ- und Ψ-Begrenzungskurven.

$$v_\psi = \frac{p^2}{\pi^2} \cdot e^{1-\frac{1}{p}}$$

$$\frac{d v_\psi}{d p} = \frac{1}{\pi^2}\left[e^{1-\frac{1}{p}} \cdot (1 + 2p)\right] = 0$$

bei $\pi = \infty$ und bei $p = 0$.

Für $p = \pi$ gilt

$$\frac{d v_\psi}{d \pi} = \frac{1}{\pi^2}\left[e^{1-\frac{1}{\pi}}(1 + 2\pi)\right].$$

Dies ist die Steigung der v_ψ-Kurve beim Zusammentreffen mit der v_φ-Kurve.

Der zweite Differentialquotient

$$\frac{d^2 v_\psi}{d p^2} = \frac{e^{1-\frac{1}{p}}}{\pi^2}\left(\frac{1}{p^2} + \frac{2}{p} + 2\right)$$

wird niemals null. Es gibt also keine Wendepunkte und v_ψ fällt monoton ab.

Die v_φ- und v_ψ-Kurven treffen in V_φ unter dem Winkel zusammen

$$\frac{\frac{d v_\varphi}{d p}}{\frac{d v_\psi}{d p}} = \frac{1}{1 + 2\pi},$$

woraus hervorgeht, daß sie im Ursprung parallel sind, bei unendlichem Wert von π aber aufeinander normal stehen.

Berechnung von Φ und Ψ.

Die Fläche Φ können wir als Differenz der Integrale

$$\Phi = \int_\pi^z d\Phi = \int_0^z d\Phi - \int_0^\pi d\Phi$$

berechnen. Im Integral

$$\Phi = \int e^{1-\frac{1}{p}} \cdot dp$$

substituiert man

$$-\frac{1}{p} = x$$

und erhält

$$\int \frac{e^{x+1}}{x^2} \cdot dx$$

ein Integral, das nach der Rekursionsformel in

$$\Phi = -\frac{e^{x+1}}{x} + e\int \frac{e^x}{x} \cdot dx$$

übergeführt wird. Das letzte Integral führt durch Reihenentwicklung nach Euler

$$\int \frac{e^x}{x} \cdot dx = \int \left(\frac{1}{x} + 1 + \frac{x}{2!} + \frac{x^2}{3!} + \dots\right) dx =$$

$$= \ln x + x + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \frac{x^3}{3 \cdot 3!} + \dots + C =$$

$$= C + \ln x + x + \frac{x^2}{4} + \frac{x^3}{18} + \frac{x^4}{96} + \dots$$

zum Integrallogarithmus in expliziter Form. C bedeutet die Euler'sche Konstante = 0,5772...

Meist wird C nach Gauss dargestellt als

$$C = \lim_{n \to \infty} \left[\left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{n}\right) - \ln n\right]$$

während hier für unseren Anwendungszweck die Euler'sche Definition

$$C = \int_0^1 \frac{1 - e^{-t}}{t} \cdot dt - \int_1^\infty \frac{e^{-t}}{t} \cdot dt$$

wesensverwandter ist. Die Koeffizienten des Integrallogarithmus, deren erstes Dutzend man zur numerischen Auswertung der Integrale benötigt, sind

$1 \cdot 1!$	1	$-x^{-1}$
$2 \cdot 2!$	4	x^2
$3 \cdot 3!$	18	$-x^{-3}$
$4 \cdot 4!$	96	x^4
$5 \cdot 5!$	600	$-x^{-5}$
$6 \cdot 6!$	4 320	x^6
$7 \cdot 7!$	35 280	$-x^{-7}$
$8 \cdot 8!$	322 560	x^8
$9 \cdot 9!$	3,265 920	$-x^{-9}$
$10 \cdot 10!$	36,288 000	x^{10}
$11 \cdot 11!$	439,084 800	$-x^{-11}$
$12 \cdot 12!$	5 748,019 200	x^{12}

Nach Rücksubstituierung erhält man also die wichtige Gleichung

$$\Phi = \int_0^p e^{1-\frac{1}{p}} \cdot dp = p \cdot e^{1-\frac{1}{p}} +$$

$$+ e\left(C - \ln p - \frac{1}{p} + \frac{1}{4p^2} - \frac{1}{18p^3} + \dots\right).$$

Die Integration der allgemeineren Fassung ergibt

$$\Phi = \int_0^p k_1 \cdot e^{k_2\left(1-\frac{1}{p}\right)} \cdot dp = k_1 p \cdot e^{1-\frac{1}{p}} +$$

$$+ k_1 k_2 \cdot e^{k_2}\left(C - \ln p - \frac{1}{p} + \frac{1}{4p^2} - \frac{1}{18p^3} + \dots\right).$$

Die Berechnung von

$$\Psi = \int \frac{p^2}{\pi^2} \cdot e^{1-\frac{1}{p}} \cdot dp$$

führt nach Substitution und dreimaliger Anwendung der Rekursionsformel zu dem ebenfalls expliziten Ausdruck

$$\Psi = \int_0^\pi \frac{p^2}{\pi^2} \cdot e^{1-\frac{1}{p}} \cdot dp = e^{1-\frac{1}{\pi}}\left(\frac{\pi}{3} + \frac{1}{6\pi} - \frac{1}{6}\right) +$$

$$+ \frac{e}{6\pi^2}\left(C - \ln \pi - \frac{1}{\pi} + \frac{1}{4\pi^2} \dots\right).$$

Die numerische Berechnung von Φ und Ψ ist in Tabelle II für mehrere Werte als Funktion von π bzw. τ durchgeführt. Eine graphische Veranschaulichung ist in Fig. 8 für Φ_2, ferner für Ψ_2, Ψ_1 und $\Psi_{0,5}$ gegeben.

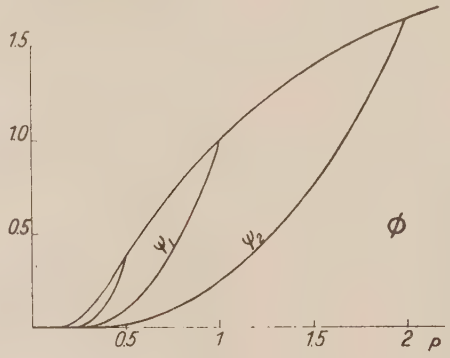


Fig. 8

V als Funktion von Φ und Ψ.

Nach den Berechnungen von Φ und Ψ ist es nun leicht, die zeitliche Zunahme des sich abscheidenden Volums V anzugeben. Wir nehmen zunächst eine Maximalgröße der Individuen an $(r_0 p_z)$, eine Festlegung, deren spezieller Wert zur numerischen Auswertung notwendig, für die Erkenntnis der wesentlichen Vorgänge aber belanglos ist. Für die Annahme $z = 2$ und $z = 24$ sind die Werte aus der Tabelle ersichtlich. Da die häufigste Teilchengröße bei $p = 1/3$ liegt (siehe früher), so nehmen wir bei $z = 24$ an, daß höchstens 72mal größere Teilchen als die häufigsten vorkommen sollen.

Nach Fig. 9 beträgt das gesamte abgeschiedene Volum

$$V = \Phi_z - \Omega = \Phi_z - \Phi_\pi + \Psi_\pi.$$

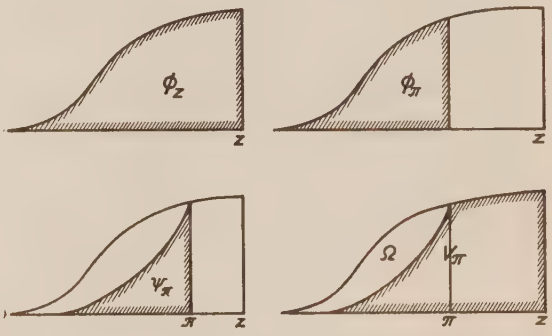


Fig. 9

Wichtig ist, daß sich die Funktionen Φ und Ψ bei passender Wahl der Koordinateneinheiten als

Tabelle II. Φ, Ψ-Funktionstafel.

$\tau = \frac{1}{\pi^2}$	π		$\pi \cdot e^{1-\frac{1}{\pi}}$	$e\left(C - \ln\pi - \frac{1}{\pi} + \frac{1}{4\pi^2} \cdots\right)$	Φ	$e^{1-\frac{1}{\pi}}$	$\pi\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{6\pi} - \frac{1}{6}\right)$	$\frac{e}{6\pi^2}$	$\left(C - \ln\pi - \frac{1}{\pi} + \frac{1}{4\pi^2} \cdots\right)$	Ψ	$\%V(t)$ bei $z=2$	$\%V(t)$ bei $z=24$
0,00005		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1
0,0001		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,2
0,001		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,6
0,00174		24	62,6	— 7,2	55,4	2,608	7,84	0,0008	— 2,644	20,4	—	37,5
0,0025		20	51,78	— 6,72	45,06	2,589	6,507	0,00113	— 2,468	16,85	—	49,1
0,00444		15	38,15	— 5,97	32,18	2,543	4,844	0,00202	— 2,195	12,32	0,9	64,2
0,00694		12	30,01	— 5,41	24,60	2,510	3,847	0,00315	— 1,989	9,65	1,4	73,0
0,01		10	24,6	— 5,0	19,6	2,460	3,18	0,0045	— 1,820	7,82	2,0	78,6
0,0278		6	13,8	— 3,74	10,1	2,303	1,861	0,0126	— 1,373	4,26	5,6	89,6
0,0625		4	8,472	— 2,835	5,637	2,118	1,2082	0,02835	— 1,0426	2,531	12,6	94,5
0,0833	$2\sqrt{3} =$	3,4641	7,06	— 2,535	4,525	2,037	1,0361	0,0378	— 0,9335	2,075	16,7	95,6
0,1111		3	5,844	— 2,252	3,592	1,948	0,8888	0,0504	— 0,8290	1,688	22,4	96,6
0,1250	$2\sqrt{2} =$	2,828	5,400	— 2,137	3,263	1,910	0,835	0,0567	— 0,7871	1,550	25,2	97,0
0,25		2	3,30	— 1,522	1,778	1,649	0,583	0,113	— 0,5596	0,898	50,5	98,4
0,3333	$\sqrt{3} =$	1,732	2,642	— 1,272	1,370	1,526	0,5069	0,1512	— 0,4679	0,703	62,5	98,8
0,4444		1,5	2,095	— 1,055	1,040	1,396	0,4444	0,2018	— 0,3983	0,539	71,8	99,2
0,5	$\sqrt{2} =$	1,414	1,893	— 0,997	0,896	1,34	0,413	0,226	— 0,367	0,470	76,2	99,3
0,75	$\frac{2}{\sqrt{3}} =$	1,155	1,328	— 0,742	0,586	1,15	0,361	0,341	— 0,273	0,322	85,3	99,6
1		1	1,000	— 0,597	0,403	1,00	0,333	0,454	— 0,220	0,233	90,4	99,7
2	$\frac{1}{\sqrt{2}} =$	0,707	0,467	— 0,310	0,157	0,660	0,305	0,910	— 0,144	0,098	96,8	99,9
3	$\frac{1}{\sqrt{3}} =$	0,577	0,278	— 0,1952	0,0828	0,482	0,315	1,360	— 0,0719	0,055	98,5	99,94
4		0,5	0,184	— 0,1404	0,0436	0,368	0,333	1,810	— 0,0517	0,030	99,3	99,96
6	$\frac{1}{\sqrt{6}} =$	0,407	0,1096	— 0,0926	0,0170	0,2695	0,3776	2,722	— 0,0341	0,0092	99,6	99,98
8	$\frac{1}{2\sqrt{2}} =$	0,354	0,0573	—	—	0,162	0,423	3,630	—	—	99,8	99,99
∞		0	0	—	0	0	∞	∞	—	0	100,0	100,00

lineare Funktionen der Zeit darstellen lassen, denn aus den Integralen

$$\Phi = \int e^{1-\frac{1}{p}} \cdot dp \text{ und } \Psi = \frac{1}{\pi^2} \int p^2 \cdot e^{1-\frac{1}{p}} \cdot dp$$

folgt nach der Substitution $t = \frac{1}{p^2}$

$$\Phi = -\frac{e}{2} \int \frac{e^{-\sqrt{t}}}{t^{\frac{3}{2}}} \cdot dt$$

und

$$\Psi = -\frac{e}{2\pi^2} \int \frac{e^{-\sqrt{t}}}{t^{\frac{5}{2}}} \cdot dt.$$

Führt man eine neue Veränderliche ein,

$$\sqrt{t} = x^2,$$

so nehmen die Gleichungen die Form an:

$$\frac{\Phi}{t} = -2e \frac{\int e^{-x^2} \cdot dx}{\int t^{\frac{3}{4}} \cdot dt} \text{ und } \frac{\Psi}{t} = -\frac{2e}{\pi^2} \frac{\int e^{-x^2} \cdot dx}{\int t^{\frac{7}{4}} \cdot dt}$$

oder

$$\frac{\Phi}{\ln t} = -2e \frac{\int e^{-x^2} \cdot dx}{\ln t} \text{ und } \frac{\psi}{\ln t} = -\frac{2e}{\pi^2} \frac{\int e^{-x^2} \cdot dx}{\ln t}$$

oder, da $\ln t = 4 \ln x$ ist,

$$\frac{\Phi}{\ln t} = -\frac{e}{2} \cdot \frac{\int e^{-x^2} \cdot dx}{\ln x}$$

und

$$\frac{\psi}{\ln t} = -\frac{e}{2\pi^2} \cdot \frac{\int e^{-x^2} \cdot dx}{\ln x}.$$

Wählt man als Ordinateneinheit η das Gauss'sche Integral

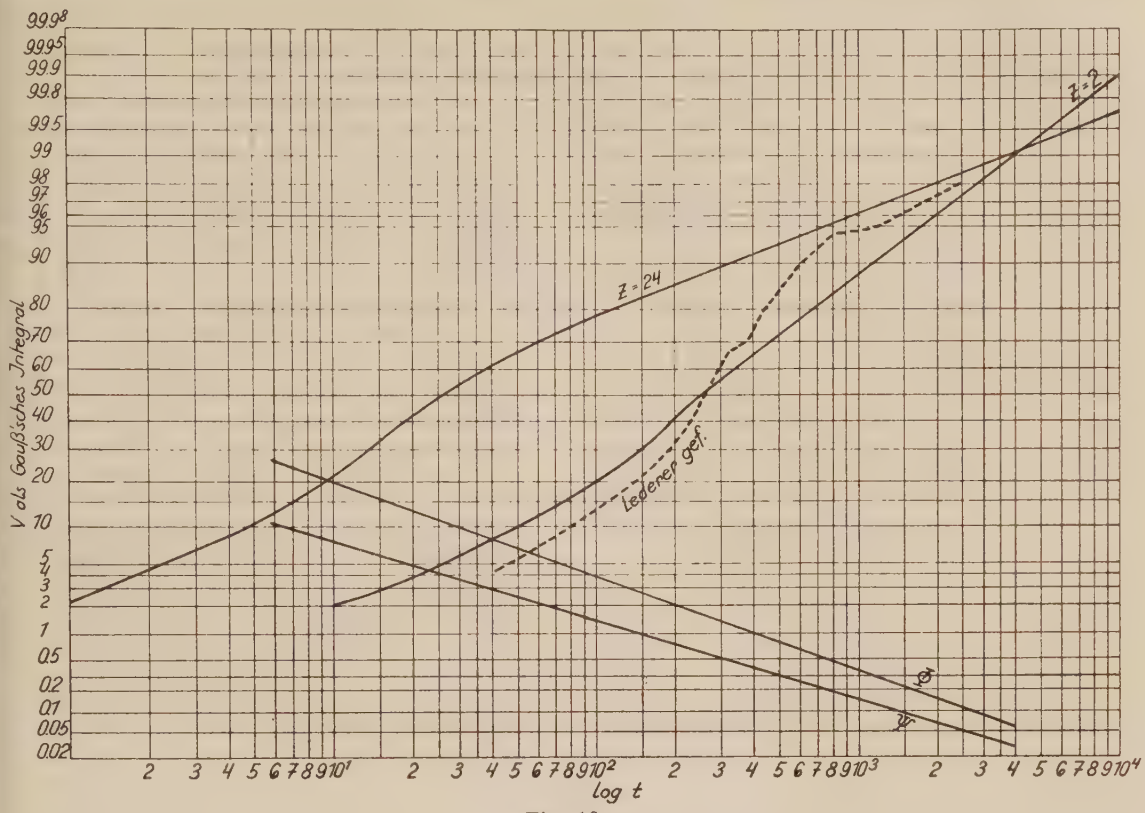


Fig. 10

$$\eta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int e^{-x^2} \cdot dx$$

(wobei hier natürlich $\pi = 3{,}14$ bedeutet) und als Abszisseneinheit ξ[3])

$$\xi = \ln x,$$

so erhält man Φ und Ψ als lineare Funktionen von $\ln t$ (Fig. 10 und Tabelle II).

Die numerische Berechnung der Funktion $V(t)$ verläuft nun folgendermaßen:

Zunächst hat man einen Grenzwert z für π anzunehmen. Setzt man z. B. $z = 2$, so heißt dies, daß maximal 6mal so große emulgierte Teilchen vorkommen können, als die häufigsten, denn für diese fanden wir $p = 1/3$.

Das Gesamtvolumen der emulgierten Phase ist, wie Fig. 9 veranschaulicht, Φ_z.

Sodann haben wir schon früher berechnet, daß beim Zeitpunkt $\tau = \frac{1}{z^2}$ das abgeschiedene Volum Ψ_z ist (Fig. 9). Für die Zeit $t > \tau$ gilt, wie wir früher zeigten,

$$V_\pi = \Phi_z - \Phi_\pi + \Psi_\pi .$$

Der jeweilige prozentuale Wert ist natürlich

$$\%V = \frac{\Phi_z - \Phi_\pi + \Psi_\pi}{\Phi_z} \cdot 100.$$

Die Werte von V für das Intervall von $t = 0$ bis $t = \tau$ findet man jedoch durch folgende Überlegung:

Der τ-Wert ist dadurch charakterisiert, daß sich bis zu diesem Zeitpunkt die Teilchen der Fallzeit τ vollkommen abgeschieden haben. Da die Verteilung der Individuen gleichförmig ist und der Fallweg nach dem Stokes'schen Gesetz der Zeit proportional ist, so muß die Abscheidung der Emulsion während der Zeit $t = 0$ (wobei $V = 0$) und $t = \tau$ (wobei $V = \Psi_z$) eine lineare Funktion von t sein, also

$$V_t = \int_0^\tau \frac{\Psi_z}{\tau} \cdot dt$$

sein.

Die $V(t)$-Kurve verläuft im Gauss'schen logarithmischen Koordinatensystem im ganzen genommen linear. Bei kleinem t jedoch nimmt die Kurve einen flacheren Verlauf.

[3]) Derartige Papiere sind im Handel erhältlich. Im Wahrscheinlichkeitspapier Nr. 297 1/2 der Firma Carl Schleicher & Schüll, Düren/Rhl., ist die Abszissenachse logarithmisch, die Ordinatenachse nach dem Gauss'schen Integral geteilt.

In Fig. 10 sind die von Lederer beobachteten $V(t)$-Werte des Systems Petroleum—Igepon eingezeichnet.

Daneben ist noch die aus den eben entwickelten theoretischen Vorstellungen folgende Kurve dargestellt.

Anscheinend wird die angenommene statistische Energieverteilung und die daraus folgende Berechnung der Demulgierungsgeschwindigkeit durch die Beobachtung bestätigt. Weitere eigene Versuche sind beabsichtigt.

Zusammenfassung.

Bekannt ist, daß aus zusammenhängenden flüssigen Phasen durch Energiezufuhr Emulsionen hergestellt werden können. Die Energie dient zur Überwindung der Oberflächenspannung. Der Energieinhalt der Masseneinheit der emulgierten Phase steigt mit dem Dispersitätsgrad.

In der vorliegenden Arbeit wird der Energiegehalt auf die gesamte Masse der emulgierten Phase nach dem Boltzmann-Einstein'schen e^{-hx}-Theorem verteilt, wodurch, infolge des Zusammenhanges zwischen Energieniveau und Dispersitätsgrad, die Verteilung der individuellen Größen der emulgierten Teilchen gewonnen wird. Jeder individuellen Größe wird eine aus dem Stokes'schen Gesetz folgende Fallgeschwindigkeit zugeordnet.

Nach Annahme einer maximalen Größe der Individuen (bezogen auf die häufigst vorkommende) werden die Zeiten berechnet, nach denen sich die Individuen der verschiedenen Größen zur Gänze abgeschieden haben, so daß jeder Größe eine charakteristische Fallzeit (von der Oberfläche der Emulsion bis zum Spiegel der abgeschiedenen Phase) zugeordnet wird.

Es werden zwei Funktionen aufgestellt:

Φ_t ist das zur Zeit t abgeschiedene Volum, entstanden aus demulgierten Individuen kleinerer charakteristischer Fallzeit als t, Ψ_t das aus den Teilchen mit größerer Fallzeit gebildete.

Φ und Ψ sind in einem System, dessen Ordinate (Volum) nach dem Gauss'schen Wahrscheinlichkeitsintegral und dessen Abszisse (Zeit) logarithmisch geteilt ist, lineare Funktionen.

Durch Φ und Ψ ist das Volum der demulgierten Phase als Funktion der Zeit bestimmt. Auch die Kurve $V(t)$ verläuft im obigen Koordinatensystem nahezu geradlinig.

Die von Lederer mitgeteilten Beobachtungen stimmen mit der errechneten $V(t)$-Kurve befriedigend überein.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg (Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Wöhlisch).

Zur Analyse thermodynamischer Messungen an hochelastischen Faserstoffen.

Von Edgar Wöhlisch (Würzburg). (Eingegangen am 23. April 1941)

Mit einer molekulartheoretischen Deutung des hochelastischen Verhaltens, das sich in besonders ausgesprochener Form beim Kautschuk, aber auch bei gewissen andern organischen und anorganischen Stoffen sowie bei manchen faserstoffartig gebauten tierischen Gebilden findet, haben sich bereits zahlreiche Theorien befaßt [Näheres bei Wöhlisch (1)]. Die älteren von diesen gingen ausnahmslos von der aus der allgemeinen Elastizitätslehre der Festkörper übernommenen Vorstellung aus, nach welcher der Widerstand gegen Dehnung auf interatomaren Anziehungskräften beruht. Die meisten, wenn nicht alle Elastizitätstheorien dieser Art, wurden für den Sonderfall des Kautschuks selbst aufgestellt und strebten Beziehungen zu seiner chemischen Konstitution an, weshalb sie nicht ohne weiteres auf das ganze Erscheinungsgebiet der Hochelastizität anwendbar waren. Besondere Schwierigkeiten bereitete allen diesen Theorien die Deutung des als thermoelastische Anomalie [Wöhlisch (1)] bezeichneten Verhaltens. Dieses besteht bekanntlich darin, daß sich die fraglichen Körper in einem gewissen Dehnungsbereich im Gegensatz zu den normalen Festkörpern in der Dehnungsrichtung bei Erwärmung zusammenziehen, in der dazu senkrechten Richtung dagegen ausdehnen. Dies hat zur Folge, daß bei diesen Körpern — wiederum im Gegensatz zu den normalen Festkörpern — eine Dehnung zu einer Erwärmung, die Wiederentspannung zu einer Abkühlung führt (sog. Gough-Joule-Effekt). Zur zahlenmäßigen Kennzeichnung der thermoelastischen Anomalie dient im allgemeinen der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (abgekürzt l. th. Ak.). Dieser ist definiert als

$$\alpha_0 = \frac{1}{L_0}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\sigma, \qquad [1]$$

bedeutet also die in Bruchteilen der Länge L_0 bei 0° C angegebene, bei konstanter Spannung σ gemessene, durch je 1 Grad Temperaturerhöhung δT hervorgerufene Längenänderung δL. Die thermoelastisch anomalen Körper weisen also in der Dehnungs- bzw. Faserrichtung einen negativen, senkrecht dazu einen positiven l. th. Ak. auf.

An Stelle der älteren, lediglich mit interatomaren Anziehungskräften rechnenden Theorien der Kautschukelastizität hat sich in neuerer Zeit immer mehr der Grundgedanke der im Jahre 1926 von Wöhlisch (2) aufgestellten und 1932 nochmals ausführlicher erörterten [Wöhlisch (3)] kinetischen (oder auch statistisch-kinetischen) Auffassung der Hochelastizität durchgesetzt. Diese nahm ihren Ausgang von Untersuchungen über die elastischen Eigenschaften und vor allem die sehr auffallende thermoelastische Anomalie des elastischen Nackenbandes und wurde aus Analogiegründen sogleich auch auf den Fall des Kautschuks und den der in elastischer und thermoelastischer Hinsicht ganz ähnlichen Gelatinegallerten verallgemeinert [Wöhlisch, du Mesnil de Rochemont und Gerschler (1), Wöhlisch (4)]. In neuerer Zeit wurde auch die Möglichkeit einer kinetischen Deutung der Elastizität des Skelettmuskels erörtert [Meyer und Picken, Renk und Wöhlisch].

Während, wie erwähnt, die älteren Theorien der Hochelastizität auf den Sonderfall des Kautschuks zugeschnitten waren, liegt in der kinetischen Auffassung erstmalig der Versuch einer allgemeinen, an keinerlei chemische Vorstellungen gebundenen, rein physikalischen Deutung des gesamten Erscheinungsgebietes der Hochelastizität vor. Nach der kinetischen Theorie in ihrer ursprünglichen Fassung beruht der Widerstand der hochelastischen Körper im Bereich der thermoelastischen Anomalie nicht auf interatomaren Anziehungskräften, sondern darauf, daß äußerst leicht bewegliche, stäbchenförmige, ursprünglich im Sinne Staudinger's starr gedachte und in ihrer Längsrichtung zu Fasern miteinander verbundene Moleküle oder Mizellen infolge ihrer unregelmäßigen Wärmeschwingungen die Tendenz haben, aus dem durch Dehnung des Materials erzielbaren geordneteren, also weniger wahrscheinlichen Zustande in einen weniger geordneten, wahrscheinlicheren Zustand überzugehen (Tendenz zur Entropiezunahme im Sinne Boltzmann's). Diese Verkürzungstendenz in Richtung der Faser bzw. der Dehnung wird durch Temperaturerhöhung natürlich gesteigert, woraus ohne weiteres der negative l. th. Ak. in der Dehnungsrichtung bei positivem l. th. Ak. in der dazu senkrechten Richtung folgt, wie dies besonders deutlich aus einer modellmäßigen Darstellung bei Wöhlisch (1, 3) zu ersehen ist. Besteht, wie beim elastischen Nackenband, schon von vornherein, ohne jegliche Vordehnung eine gewisse Ordnung der Moleküle, so weist das Gebilde bereits im ungedehnten Zustande ein thermoelastisch anomales Verhalten auf. Diese Auffassung enthält implizite eine neuartige Deutung des Gough-Joule-Effektes für den Fall idealer Hochelastizität: die exotherme Dehnungswärme kann als eine Orientierungswärme, die endotherme Entspannungswärme als Desorientierungswärme bezeichnet werden [Wöhlisch (1)].

Über den weiteren Ausbau der kinetischen Theorie der Hochelastizität durch K. H. Meyer, Mark sowie vor allem W. Kuhn ist in dieser Zeitschrift bereits ausführlich Bericht erstattet worden [Wöhlisch (1)]. An der bisherigen Entwicklung des Gebietes fällt auf, daß noch niemals der l. th. Ak., dessen abnormes Verhalten bei den hochelastischen Körpern den eigentlichen Anstoß zur Entwicklung der kinetischen Auffassung gegeben hat, in quantitative Beziehungen zu den übrigen physikalischen Größen gesetzt wurde, die zur Kennzeichnung der elastischen bzw. thermoelastischen Eigenschaften herangezogen werden. In der vorliegenden Abhandlung soll unter anderem der Versuch gemacht werden, diese Lücke auszufüllen.

Wir gehen aus von der für die Thermodynamik der reversiblen elastischen Zustandsänderungen grundlegenden, erstmalig von Wiegand und Snyder verwendeten Beziehung

$$\left(\frac{\delta U}{\delta L}\right)_T = K - T\left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L \qquad [2]$$

oder

$$K = \left(\frac{\delta U}{\delta L}\right)_T + T\left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L, \qquad [3]$$

die man abgekürzt in der Form

$$K = a + bT$$

schreiben kann. Hier bedeuten T die absolute Temperatur, K die Zugkraft, U die innere Energie und L die Länge des eingespannten Materialstreifens. Die Zugkraft K setzt sich nach Gleichung [3] additiv aus zwei Termen zusammen, von denen der erste $a = \left(\frac{\delta U}{\delta L}\right)_T$ die Änderung der inneren Energie pro cm Dehnungszuwachs bei konstanter Temperatur, der zweite $bT = T\left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L$ die mit der absoluten Temperatur multiplizierte

Änderung der Zugkraft pro Grad Temperaturerhöhung bedeuten. Der partielle Differentialquotient des zweiten Terms steht in Beziehung zu der durch Längenänderung hervorgerufenen Entropieänderung δS des Materials, da die Beziehung gilt

$$\left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L = -\left(\frac{\delta S}{\delta L}\right)_T. \qquad [4]$$

Gleichung [2] ermöglicht eine Berechnung der wichtigen Größe $a = \left(\frac{\delta U}{\delta L}\right)_T$ aus leicht meßbaren Größen, der Temperatur T, der elastischen Kraft K und ihrer Variabilität mit der Temperatur [Näheres über die Auswertung der Gleichung für den Fall des Kautschuks durch Wiegand und Snyder siehe bei Wöhlisch (1)].

Hinsichtlich des energetischen Verhaltens der Körper bei einer reversiblen Dehnung haben wir folgende drei Hauptfälle zu unterscheiden:

1. Es gilt $a = \left(\frac{\delta U}{\delta L}\right)_T = 0$. Die innere Energie ist also unabhängig vom Dehnungsgrad, in Analogie zur Unabhängigkeit der inneren Energie der idealen Gase vom Volum. Gleichung [3] geht über in die einfachere Form

$$K = T\left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L = -T\left(\frac{\delta S}{\delta L}\right)_T,$$

d. h. die Kraft steht nur in Beziehung zur Entropieänderung δS bzw. zu der ihr gemäß der Beziehung $dQ_{rev} = T \cdot dS$ entsprechenden reversibel ausgetauschten Wärmemenge dQ_{rev}, wie dies dem Verhalten der idealen Gase entspricht.

2. Es gilt $a = \left(\frac{\delta U}{\delta L}\right)_T > 0$. Da die innere Energie mit steigender Dehnung zunimmt, so kann die elastische Zugkraft K nur teilweise kinetischer Natur sein, muß also zum andern Teil auf interatomaren Anziehungskräften beruhen, und zwar um so mehr, je größer a im Vergleich zu $b \cdot T$ ist. Für den Grenzfall $b = \left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L = 0$ nimmt Gleichung [3] die Form

$$K = \left(\frac{\delta U}{\delta L}\right)_T$$

an. In diesem Falle fehlt ein kinetischer Anteil der elastischen Zugkraft völlig.

3. Es gilt $a = \left(\frac{\delta U}{\delta L}\right)_T < 0$, es nimmt also die innere Energie mit steigender Dehnung ab. Dies ist der Fall bei den durch Dehnung kristallisierenden Materialien, wenn die abgegebene Dehnungswärme, wie beim Kautschuk, größer ist als die bei der Dehnung aufgenommene Arbeit [L. Hock, vgl. Wöhlisch (1)].

Da die zur Unterscheidung der drei vorstehend erörterten Fälle wichtige, aus Gleichung [2] zu berechnende Größe $a = \left(\frac{\delta U}{\delta L}\right)_T$, ihrer physikalischen Dimension nach eine Kraft, dem absoluten Betrage nach natürlich von den Eigenschaften des untersuchten Materialstückes, u. a. zum Beispiel von seinem Querschnitt abhängen muß, so kann aus dem Zahlenwert von a — abgesehen von dem Fall $a = 0$ — nicht auf den Grad der Abweichung des elastischen Verhaltens vom Falle der idealen kinetischen Elastizität geschlossen werden. Bei der Suche nach einem zahlenmäßigen Ausdruck, der zur Kennzeichnung dieser Abweichung geeignet ist, gelangt man leicht auf die Größe

$$\beta = \frac{1}{K_0}\left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L,$$

die dem l. th. Ak. völlig analog gebildet ist. Wir wollen sie daher als den linearen thermischen Spannungskoeffizienten (abgekürzt l. th. Sk.) bezeichnen. Er ist nichts anderes, als die in Bruchteilen der bei 0° C gemessenen Kraft K_0 ausgedrückte Änderung der Kraft pro Grad Temperaturerhöhung. Messungen des l. th. Sk. habe ich bereits in zwei älteren Arbeiten [Wöhlisch (5), Wöhlisch und du Mesnil de Rochemont] bei einigen sehr interessanten biologischen Objekten (Sehne im Zustande der Säure- und Alkalikontraktur, Muskel im Zustande der Säure-, Chloroformkontraktur und der Totenstarre) angestellt, aber damals nicht im Sinne der durch Gleichung [2] gegebenen thermodynamischen Beziehungen ausgewertet. Dies soll erst in der vorliegenden Arbeit geschehen.

Um den Koeffizienten β_0 in eine allgemeingültige Beziehung zu den Größen der Gleichung [2] zu setzen, schreiben wir diese in der Form

$$T\left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L = K - \left(\frac{\delta U}{\delta L}\right)_T$$

oder

$$T\left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L = K - a.$$

Hieraus folgt

$$\left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L = \frac{1}{T}(K - a)$$

oder

$$\left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L = \frac{K}{T}\left(1 - \frac{a}{K}\right).$$

Für $T = 273°$ abs. $= 0°$ C wird $K = K_0$, so daß sich für den l. th. Sk. ergibt

$$\beta_0 = \frac{1}{K_0}\left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L = \frac{1}{273}\left(1 - \frac{a}{K_0}\right). \qquad [5]$$

In manchen Fällen wird man den l. th. Sk. nicht unbedingt auf den Kraftwert bei 0° C sondern einfacher auf die bei einer beliebigen Temperatur T gemessene Kraft K beziehen. In diesem Falle erhält man für den l. th. Sk., den wir jetzt mit β bezeichnen, die allgemeinere Form

$$\beta = \frac{1}{K}\left(\frac{\delta K}{\delta T}\right)_L = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{a}{K}\right). \qquad [6]$$

Wir betrachten nunmehr das Verhalten des l. th. Sk. in den drei oben erörterten Fällen

$$a = 0,\ a > 0 \text{ und } a < 0.$$

ad. 1. Für den durch $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0$ gekennzeichneten Fall der kinetischen Hochelastizität geht Gleichung [5] über in

$$\beta_0 = \frac{1}{273} = 0{,}0037,$$

der 1. th. Sk. nimmt somit unter diesen Bedingungen den gleichen Wert an wie der thermische Ausdehnungskoeffizient und der thermische Druckkoeffizient idealer Gase. Rechnet man an Stelle von β_0 mit dem Koeffizienten β der Gleichung [6], so erhält man den Wert

$$\beta = \frac{1}{T}.$$

ad. 2. Ist $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T > 0$, so müssen, wie aus den Gleichungen [5] und [6] hervorgeht, β_0 und β mit steigenden Werten von a mehr und mehr abnehmen; es muß somit auf jeden Fall

$$\beta_0 < \frac{1}{273}$$

und

$$\beta < \frac{1}{T}$$

gelten.

ad. 3. Ist, wie bei den durch Dehnung kristallisierenden Materialien $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T < 0$, so wird der Klammerausdruck der rechten Seite in den Gleichungen [5] und [6] größer als 1,0, daher wird

$$\beta_0 > \frac{1}{273}$$

und

$$\beta > \frac{1}{T}.$$

Von Gleichung [5] läßt sich leicht die Brücke schlagen zum l. th. Ak. $\alpha_0 = \frac{1}{L_0}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\sigma$, wobei wir die Ergebnisse einer älteren Arbeit [Wöhlisch (6)] mitverwerten. Wir verstehen unter $\sigma = \frac{K}{F}$ die auf die Einheit des Materialquerschnittes F bezogene elastische Kraft, d. h. die elastische Spannung. Wie leicht einzusehen, gilt die Beziehung

$$\beta_0 = \frac{1}{K_0}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = \frac{1}{\sigma_0}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_L, \qquad [7]$$

ferner gilt

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = F\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_L. \qquad [8]$$

Zur weiteren Ableitung benötigen wir noch den Elastizitätsmodul (kurz E-Modul)

$$E = L\left(\frac{\partial \sigma}{\partial L}\right)_T. \qquad [9]$$

Wie sich zeigen läßt [Näheres bei Wöhlisch (6)], besteht zwischen den partiellen Differentialquotienten des l. th. Sk., des E-Moduls und des l. th. Ak. die allgemeine Beziehung

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_L = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\sigma,$$

aus der sich mit Hilfe der Gleichungen [7], [9] und [1]

$$-\beta_0 \sigma_0 = \frac{E_0}{L} \alpha_0 L_0$$

ergibt, wobei E_0 den auf 0° bezogenen E-Modul bedeutet. Hieraus folgt durch Umformung und erlaubte Vernachlässigung der stets sehr kleinen Abweichung der Größe $\frac{L_0}{L}$ vom Wert 1,0

$$\alpha_0 = -\frac{\beta_0 \sigma_0}{E_0} = -\frac{1}{E_0}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_L. \qquad [10]$$

Aus Gleichung [8] folgt

$$\frac{1}{F}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_L,$$

weshalb man für Gleichung [10] auch schreiben kann

$$\alpha_0 = -\frac{1}{F E_0}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L. \qquad [11]$$

Der E-Modul hat bekanntlich die physikalische Dimension einer elastischen Spannung $\sigma = \frac{K}{F}$, das Produkt $F E_0$ also die Dimension einer absoluten Kraft, die wir wegen ihrer Beziehung zum E-Modul als K_{E_0} bezeichnen wollen. Für Gleichung [11] können wir daher kürzer schreiben

$$\alpha_0 = -\frac{1}{K_{E_0}}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L. \qquad [12]$$

Wie sich aus Gleichung [7] und [12] ergibt, steht der l. th. Ak. zu dem l. th. Sk. in der Beziehung

$$\alpha_0 = -\frac{K_0}{K_{E_0}} \cdot \beta_0, \qquad [13]$$

oder, wenn wir die beiden Koeffizienten nicht auf die Längen- bzw. Kraftwerte bei 0° C, sondern allgemeiner auf beliebige Temperaturen beziehen

$$\alpha = -\frac{K}{K_E} \cdot \beta. \qquad [14]$$

Bekanntlich hat der E-Modul die Bedeutung derjenigen Spannung, durch die eine Dehnung auf das Doppelte der Ausgangslänge hervorgerufen wird, unter den Voraussetzungen, daß der E-Modul während der Dehnung konstant bleibt, also das Hooke'sche Gesetz gilt, und daß weiterhin das Material überhaupt eine derartige Dehnung verträgt, ohne zu zerreißen. Treffen diese beiden Voraussetzungen zu, so wird durch Dehnung auf das Doppelte der Ausgangslänge

$K_0 = K_{E_0}$ bzw. $K = K_E$, somit nach Gleichung [13] und [14] auch $\alpha_0 = -\beta_0$ bzw. $\alpha = -\beta$. Allerdings handelt es sich hier wohl um fiktive Beziehungen, da bei den hochelastischen Materialien der E-Modul nicht konstant, sondern Funktion des Dehnungsgrades ist, und bei den Metallen, deren E-Modul konstant ist, keine 100proz. Dehnung möglich ist.

Tabelle I.

Objekt	T (Grad abs.)	K (g-Gew.)	$b = \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ (g-Gew./Grad)	$bT = T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ (g-Gew.)	$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = K - bT$ (g-Gew.)	$\beta = \frac{1}{K}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ (in 10^{-3})	$\frac{1}{T}$ (in 10^{-3})
Faserkollagen (Rindersehne) in 4,5 n $CH_3 \cdot COOH$	283,4	49,4	0,241	68,0	—18,6	4,88	3,54
	285,1	49,3	0,280	79,8	—30,5	5,68	3,52
	285,0	49,4	0,336	96,9	—47,5	6,80	3,52
	287,0	49,4	0,470	134,9	—85,5	9,50	3,49
	283,3	49,6	0,330	93,4	—43,8	6,66	3,54
	285,5	51,0	0,297	85,0	—34,0	5,87	3,50
	283,0	51,4	0,195	55,2	— 3,8	3,80	3,54
	285,5	51,5	0,265	75,8	—24,3	5,15	3,50
Froschmuskel, Dehnung 15 %	285,0	1,51	0,0077	2,19	— 0,68	5,10	3,51
Froschmuskel, Dehnung 35 %	280,5	1,65	0,0086	2,42	— 0,77	5,20	3,56

In Tabelle I sind die Ergebnisse zusammengestellt, die bei der rechnerischen Auswertung thermodynamischer Messungen in dem vorstehend erörterten Sinne an einigen biologischen Objekten erhalten wurden. Die Messungen am säurekontrakturierten Faserkollagen (Rindersehne) stammen von Wöhlisch [5], die am Froschmuskel von K. H. Meyer und Picken.

Die Messungen an der durch Essigsäure zur Kontraktur gebrachten Rindersehne dienten seinerzeit als Voruntersuchung zur Klärung der Frage nach dem Wesen der Säurekontraktur des Skelettmuskels [Wöhlich und du Mesnil de Rochemont]. Während sich das genuine Sehnengewebe thermoelastisch normal verhält [Wöhlisch (3)], zeigt die in Säure gequollene, glasig durchscheinend und unter Verkürzung kautschukartig-elastisch gewordene Sehne ausgesprochen thermoelastisch-anomales Verhalten. Wöhlisch (5) bestimmte an diesem Material die Abhängigkeit der Kraft von der Temperatur und berechnete die thermischen Spannungskoeffizienten β. Die Sehnen wurden im genuinen Zustande ohne Dehnung im Dynamometer befestigt und sodann der Säurewirkung ausgesetzt. Die dabei sich entwickelnde Zugkraft wurde durch eine Gegenkraft (Federdehnung) genau kompensiert, so daß die Länge während des ganzen Versuches konstant blieb. Nach Erreichung des Endwertes der Kraft wurde das Material mehrmaligem sprunghaftem Temperaturwechsel zwischen 5,5—8,5° C als unterer und 18—19° C als oberer Temperatur unterworfen. Die dadurch bedingten Kraftänderungen wurden durch Kompensation gemessen. Bei der Neuberechnung des I. th. Sk. β für Tabelle I habe ich — etwas abweichend von der Originalarbeit — als Bezugswert K der Kraft einen Mittelwert aus dem bei der höheren Temperatur gemessenen größeren und dem bei der tieferen Temperatur gemessenen kleineren Kraftwert zugrunde gelegt. Die in Tabelle I angegebene zu dem Kraftwert K gehörige Temperatur T stellt daher ebenfalls einen Mittelwert aus der oberen und unteren Temperaturgrenze des jeweiligen Versuches vor. Wie aus der Tabelle I hervorgeht, ist die Größe $T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ ausnahmslos größer als die Gesamtkraft K, demgemäß $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$ stets negativ, die innere Energie nimmt also bei der Dehnung des Materials ab. In Übereinstimmung hiermit ist der I. th. Sk. β stets größer als der zugehörige, zum Vergleich in die letzte Rubrik der Tabelle I aufgenommene Wert $\frac{1}{T}$. Wir haben also offenbar in dem durch Säureeinwirkung veränderten Kollagen ein Material vor uns, das durch Dehnung zur Kristallisation gebracht werden kann. Röntgenspektrographische Untersuchungen hierüber liegen meines Wissens noch nicht vor. Eine Untersuchung über die Abhängigkeit der Größen der Tabelle I vom Dehnungsgrad ist geplant.

Auch durch Alkalieinwirkung kann beim Faserkollagen eine ähnliche Kontraktur ausgelöst werden wie durch Säure, jedoch verhält sich in diesem Falle das Material merkwürdigerweise thermoelastisch normal [Wöhlisch (5)].

Der Vergleich der beim Kollagen und der Muskulatur ermittelten Werte der Tabelle I zeigt deutlich die Eignung des Koeffizienten β zur kurzen zahlenmäßigen Kennzeichnung des thermoelastischen Verhaltens: die β-Werte des Muskels stimmen mit denen des Säurekollagens nahezu überein, während die Werte von K, b, bT und $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$ bei den beiden Objekten sich größenordnungsmäßig unterscheiden.

Eine vollständige Analyse der bei der Dehnung und Wiederentspannung hochelastischer Körper vorliegenden energetischen Verhältnisse kann sich nicht auf eine Messung bzw. Berechnung der in Gleichung [3] vorkommenden Differentialquotienten beschränken, sie muß vielmehr versuchen, diese Beziehung durch Integration auszuwerten und so zu exakten Angaben über die bei endlicher Dehnung ausgetauschte Arbeit, Gesamtenergie, Entropie und Wärme, möglichst in

verschiedenen Dehnungsbereichen, zu gelangen. Die so gewonnenen Daten müßten, wenn irgend angängig, mit den direkt bei der Dehnung kalorimetrisch gemessenen Wärmetönungen verglichen werden. Es ist nämlich mit Sicherheit zu erwarten, daß bei Dehnung und Wiederentspannung gequollener Materialien noch andere Wärmetönungen auftreten als die reversiblen thermoelastischen Effekte. Hier ist vor allem an eine reversible Quellungs- bzw. Entquellungswärme zu denken, da nach Wöhlisch, du Mesnil de Rochemont und Gerschler (2) bei der Sehne (Faserkollagen) und beim elastischen Gewebe, nach neuen Untersuchungen von Wöhlisch und Schübel auch beim Muskel der Quellungsgrad Funktion des Dehnungsgrades ist, in dem Sinne, daß Dehnung eine Entquellung, Entspannung eine Wiederquellung herbeiführt. Außerdem muß aber bei der Dehnung mit Sicherheit mit dem Auftreten irreversibler Wärmetönungen gerechnet werden.

Da, soviel ich sehe, eine Anwendung von Gleichung [2] in dem vorstehend angedeuteten Sinne bisher nicht vorliegt, sei hierauf noch kurz eingegangen.

Die drei Terme der Gleichung [3] haben die physikalische Dimension einer Kraft. Um die Beziehungen zwischen den Integralwerten der ausgetauschten Dehnungsarbeit ΔA, der Gesamtenergie ΔU, der Entropie ΔS und der Wärme ΔQ_{rev} zu ermitteln, müssen wir zunächst beide Seiten der Gleichung mit der differentialen Längenänderung dL multiplizieren, so daß sich ergibt

$$K\,dL = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T dL + T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L dL.$$

Integration zwischen den Grenzen L_1 und L_2 führt, da T bei isothermer Dehnung eine Konstante ist, also vor das Integralzeichen gesetzt werden kann, zu der Beziehung

$$\int_{L_1}^{L_2} K\,dL = \int_{L_1}^{L_2}\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T dL + T\int_{L_1}^{L_2}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L dL. \quad [15]$$

Hier ist

$$\Delta U = \int_{L_1}^{L_2}\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T dL$$

die gesuchte integrale Änderung der Gesamtenergie bei der Dehnung von der Länge L_1 auf L_2, ferner ist

$$\Delta A = \int_{L_1}^{L_2} K\,dL \quad [16]$$

die durch graphische Integration der Dehnungskurve (Kraft-Längendiagramm) zu ermittelnde integrale Dehnungsarbeit. Der dritte Term der Gleichung [15] endlich liefert die Dehnungsentropie und Dehnungswärme. Da nämlich laut Gleichung [4] die Beziehung gilt

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T,$$

so ist die Größe

$$\int_{L_1}^{L_2}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L dL = -\int_{L_1}^{L_2}\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T dL = -\Delta S \quad [17]$$

nichts anderes als die Dehnungsentropie. Da die Entropieänderung ΔS zur reversibel ausgetauschten Wärme ΔQ_{rev} in der Beziehung $\Delta Q_{rev} = T \cdot \Delta S$ steht, so ist der dritte Term der Gleichung [15] nichts anderes als die Dehnungswärme. Die integrale Änderung der Gesamtenergie kann schließlich nach der Beziehung

$$\Delta U = \Delta A - T \cdot \Delta S = \Delta A - \Delta Q_{rev}$$

berechnet werden.

Die graphische Auswertung des Integrals für ΔS der Gleichung [17] kann auf verschiedene Weise geschehen.

1. Man bestimmt für verschiedene Dehnungsgrade möglichst genau die Werte von $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$, trägt diese als Ordinaten in ein Diagramm ein, das die Verlängerung als Abszisse enthält, und konstruiert die zugehörige Kurve. Die von dieser Kurve, der Abszisse und zwei bei verschiedenen Längenwerten errichteten Ordinaten eingeschlossene Fläche ist das gesuchte Integral. Die Größe $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ kann ihrerseits näherungsweise als Differenzenquotient $\left(\frac{\Delta K}{\Delta T}\right)_L$ mit möglichst kleinem T-Intervall nach Art der Versuche in Tabelle I ermittelt werden. Exakt kann man $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ aus der Neigung der Tangente an eine Kurve bestimmen, welche die Kraft K als Funktion der Temperatur T bei konstanter Länge darstellt. Derartige K, T-Diagramme müßten dann für verschiedene Längenwerte aufgenommen werden. Dies ist das komplizierteste, aber auch das einwandfreieste Verfahren zur Bestimmung von $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ und damit auch ΔS.

2. Praktisch meist hinreichend genau und recht zweckmäßig dürfte es sein, die Auswertung des Integrals für ΔS mit dem für ΔA der Gleichung [16] zu verbinden, und zwar wiederum

unter Verwendung des Differenzenquotienten $\left(\frac{\Delta K}{\Delta T}\right)_L$. Man nimmt hierfür das gesamte Kraft-Längendiagramm bei zwei verschiedenen, möglichst benachbarten Temperaturen T_A und T_B auf. Wählt man K als Ordinate, L als Abszisse, so erhält man bei Materialien mit thermoelastisch-anomalem Verhalten zwei Kurven, von denen die zu der höheren Temperatur gehörige oberhalb der zu der tieferen Temperatur gehörigen verläuft. Bei demjenigen Dehnungsgrad, der dem Umschlagspunkt des l. th. Ak. α von negativen zu positiven Werten, des l. th. Sk. β von positiven zu negativen Werten entspricht [thermoelastischer Inversionspunkt der hochelastischen Systeme nach Wöhlisch (7)], werden sich beide Kurven schneiden. Zur Auswertung des Integrals für ΔS bedarf Gleichung [17] noch einer einfachen Umformung. Wir schreiben für den Differenzenquotienten

$$\left(\frac{\Delta K}{\Delta T}\right)_L = \left(\frac{K_A - K_B}{T_A - T_B}\right)_L,$$

wobei K_A und K_B zwei zu den benachbarten Temperaturen T_A und T_B gehörige Kraftwerte bedeuten. Daher kann man Gleichung [17] auch schreiben

$$-\Delta S = \int_{L_1}^{L_2} \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L dL = \int_{L_1}^{L_2} \left(\frac{K_A - K_B}{T_A - T_B}\right)_L dL.$$

K_A und K_B sind Funktion von L, während T_A und T_B im Verlauf einer Dehnung konstant sind, daher vor das Integral gesetzt werden können, so daß sich ergibt

$$-\Delta S = \frac{1}{T_A - T_B} \int_{L_1}^{L_2} (K_A - K_B)_L dL$$

oder

$$-\Delta S = \frac{1}{T_A - T_B} \left(\int_{L_1}^{L_2} K_A dL - \int_{L_1}^{L_2} K_B dL \right).$$

Die beiden Integrale sind also nichts anderes, als die Werte der Dehnungsarbeit ΔA für die Temperaturen T_A und T_B. Ihre Differenz entspricht in unserem Diagramm der zwischen den beiden Kurven und zwei bei den Werten L_1 und L_2 errichteten Ordinaten gelegenen Fläche. Der Quotient aus dieser Arbeitsdifferenz ΔA und der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_A - T_B$ ist die gesuchte Entropieänderung $-\Delta S = \left(\frac{\Delta A}{\Delta T}\right)_L$, d. h. die für lineare Verhältnisse gebildete Analogie zu einer aus der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung her bekannten Beziehung:

$$-\Delta S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V.$$

Zusammenfassung.

Als eine Größe, die zur kurzen zahlenmäßigen Kennzeichnung des thermodynamischen Verhaltens bei der Dehnung geeignet ist, erweist sich der lineare thermische Spannungskoeffizient (l. th. Sk.) $\beta = \frac{1}{K}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$. Je nachdem, ob bei der Dehnung die innere Energie des Materials konstant bleibt (Fall der rein statistisch-kinetischen Elastizität), abnimmt (Kristallisation infolge der Dehnung) oder zunimmt, kommen diesem Koeffizienten die Werte $\beta = 0$ bzw. $\beta < 0$ bzw. $\beta > 0$ zu. Der Koeffizient ist unabhängig von den zufälligen Eigenschaften des verwendeten Stückes, wie z. B. von seiner Dicke.

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (l. th. Ak.) α kann nur bei Kenntnis des jeweiligen Elastizitätsmoduls zu den gleichen Aussagen wie der l. th. Sk. verwendet werden. Es wird die Beziehung des l. th. Ak. zum l. th. Sk. abgeleitet. Es wird die Möglichkeit aufgezeigt, aus den Messungen der elastischen Kraft bei verschiedenen Dehnungsgraden und verschiedenen Temperaturen die Integralwerte der bei der Dehnung ausgetauschten Arbeit, Gesamtenergie, Entropie und Wärme durch graphische Integration zu ermitteln, soweit sie nicht bei gequollenen Körpern auf Veränderungen des Quellungsgleichgewichtes durch die Dehnung beruhen.

Schrifttum.

K. H. Meyer und L. R. Picken, Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **124**, 29 (1937).

H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Zellulose (Berlin 1932).

F. Renk und E. Wöhlisch, Pflügers Arch. **243**, 110 (1939).

W. B. Wiegand und I. W. Snyder, Trans. Instn. Rubber Ind. **10**, 234 (1934).

E. Wöhlisch (1), Kolloid-Z. **89**, 239 (1939).
— (2), Verh. phys.-med. Ges. Würzburg N. F. **51**, 53 (1926).
— (3), Erg. Physiol. **34**, 406 (1932).
— (4), Z. Biol. **85**, 379 (1926).
— (5), Z. Biol. **87**, 353 (1928).
— (6), Z. Biol. **91**, 137 (1931).
— (7), Naturwiss. **28**, 306 (1940).

E. Wöhlisch und R. du Mesnil de Rochemont, Z. Biol. **87**, 364 (1928).

E. Wöhlisch, R. du Mesnil de Rochemont und H. Gerschler (1), Z. Biol. **85**, 325 (1926).
— (2), Z. Biol. **85**, 567 (1927).

E. Wöhlisch und F. Schübel, Pflügers Arch. **244**, 412 (1941).

Mitteilung Nr. 27 von der Kautschukstiftung, Delft, Holland.

Über die Struktur des Kautschuks.

Von R. Houwink (Delft, Holland). (Eingegangen am 23. April 1941)

. Einführung.

Es ist wohl kaum notwendig, in dieser Zeitschrift die Auffassung, daß Kautschuk aus genäuelten Fadenmolekülen besteht, näher zu elegen. Es sind jedoch in der letzten Zeit einige 'erfeinerungen in diesem Bilde ans Licht getreten, 'elche hier näher berücksichtigt werden.

. Die Knäuelstruktur.

Nachdem die bekannte Staudinger'sche uffassung der Kautschukmoleküle als starre täbchen immer mehr in den Hintergrund geückt war, hat die besonders von Haller[1]), Kuhn[2]) und von Guth und Mark[3]) vertretene nnahme der sog. statistischen Knäuel von biegamen Fäden eine steigende Zahl von Anhängern efunden. Die fruchtbarste Verfeinerung von Kuhn t vermutlich wohl diese, daß im hochelastischen ustand die Makro-Brown'sche Bewegung[4]) als ehindert, die Mikro-Brown'sche Bewegung[5]) agegen als frei betrachtet wird[6]).

Wir gehen von diesem Kuhn'schen Bild aus nd stoßen dann sofort auf vier wichtige Fragen, nd zwar:

a) Ob ein solches Fadenmolekül von Grund us Verzweigungen hat, oder ob der Knäuel aus urcheinander verwickelten unverzweigten Fäden esteht.

b) Ob im Knäuel des unvulkanisierten Kautchuks beim Aufbewahren Brücken entstehen, elche die Fäden quer miteinander durchverinden und so einen gewissen Zusammenhang im näuel verursachen.

c) Welche andere Ursachen eine mehr oder eniger kompakte Struktur des Knäuels berrschen.

d) Welche die weitere Feinstruktur des näuels ist.

[1]) W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931).

[2]) W. Kuhn, Angew. Chem. **49**, 858 (1936); **51**, 0 (1938); **52**, 289 (1939).

[3]) E. Guth und H. Mark, Mh. Chem. **65**, 93 934).

[4]) D. h. die Brown'sche Bewegung von ganzen olekülen.

[5]) D. h. die Brown'sche Bewegung von Molekülruppen.

[6]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **87**, 3 (1939).

3. Die Verzweigungen.

Den Gedanken, daß die Kettenmoleküle Verzweigungen etwa nach Fig. 1 haben, findet man in den letzten Arbeiten von Staudinger sehr

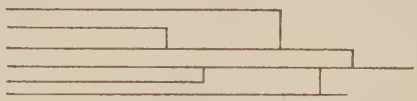


Fig. 1

klar ausgesprochen[7]). Auf Grund des Befundes, daß der osmotisch bestimmte — und als richtig betrachtete — Polymerisationsgrad etwa 2- bis 5mal so groß ist als der viskosimetrisch bestimmte, schließt Staudinger, daß die Moleküle zwar langgestreckt sind, aber Verzweigungen unbekannter Art aufweisen (vgl. Fig. 1). Das Verhältnis

$$V = \frac{\text{osmotischer Polymerisationsgrad}}{\text{viskosimetrischer Polymerisationsgrad}}$$

von 2—5 wird als Verzweigungsgrad bezeichnet. Unseres Erachtens könnte man — solange die Verzweigungen nicht sicher nachgewiesen sind — dieses Verhältnis besser als Kompaktheitsgrad des Knäuels ansprechen, dabei in Frage lassend, ob entweder Verzweigung oder Querverknüpfung vorhanden ist oder ob vielleicht der Kompaktheitsgrad des Knäuels durch polare Gruppen beherrscht wird. Der Ausdruck Knäuelungsgrad ist allgemeiner und umfaßt alle genannten Möglichkeiten. Ein höheres V würde dann einem mehr kompakten Knäuel entsprechen.

Sich auf eine Formel (1) von Kuhn stützend, hat Verf. aus Messungen von Staudinger und Warth[8]) berechnet[9])

$$\eta_{sp} = K_1 \, c \, M_{wirkl.}^{n} \qquad (1)$$

η_{sp} = spezifische Viskosität, c = Konzentration, n = Konstante, K_1 = Konstante, $M_{wirkl.}$ = wirkliches (osmotisch bestimmtes) Molekulargewicht, das für bestimmte Polyester n in dieser Formel = 0,6 ist.

Der Exponent n kann als ein Maß für die Kompaktheit des Knäuels angesehen werden. Für

[7]) H. Staudinger und Kl. Fischer, J. prakt. Chem. **157**, 19 (1940).

[8]) H. Staudinger und H. Warth, J. prakt. Chem. **155**, 261 (1940).

[9]) R. Houwink, J. prakt. Chem. **157**, 15 (1940).

den statistisch idealen Knäuel würde nach Kuhn $n = 0{,}85$ sein. Ein kleineres n würde auf eine größere Kompaktheit hinweisen; bei den Polyestern könnte dies auf die polaren Gruppen zurückzuführen sein. Aus neueren Messungen von Staudinger[10]) läßt sich ableiten, daß für Kautschuk $n = 1{,}6$ ist, was also auf eine sehr lockere Knäuelung hinweisen würde, ein Befund, der jedenfalls mit dem Fehlen polarer Gruppen im unvulkanisierten Kautschuk im Einklang steht.

4. Die Frage der Ketten- oder der Netzstruktur des Kautschuks.

Es gibt Hinweise, daß sich im handelsüblichen Kautschuk die Moleküle größtenteils in der Form von Netzen anstatt von Ketten befinden. Es sei dabei in Frage gelassen, ob schon in den Latextropfen vernetzte Moleküle vorhanden sind. Beim Aufbewahren ist es aber bekannt, daß der Kautschuk immer mehr unlöslich wird, und besonders eine Untersuchung von Kemp und Mitarbeitern[11]) hat darauf ein scharfes Licht geworfen. Nach der Auffassung von Verf.[12]) liegt hier wahrscheinlich eine Zyklisierung, z. B. nach Fig. 2, vor.

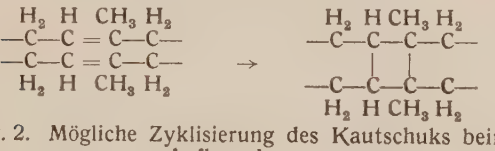


Fig. 2. Mögliche Zyklisierung des Kautschuks beim Aufbewahren.

Erst wenn Kautschuk in Anwesenheit v Sauerstoff plastiziert wird (wie es z. B. auf der Pla tage beim Walzen und Waschen schon geschieh geht der größere Teil in Lösung. Man kann dies Zweck auch dadurch erreichen, daß man Sau stoff auf andere Weise einwirken läßt, z. B. ind man dünne Felle an der Luft erhitzt oder Gegenwart von Sauerstoff dem Sonnenlicht au setzt. Fig. 3 gibt hiervon ein Bild.

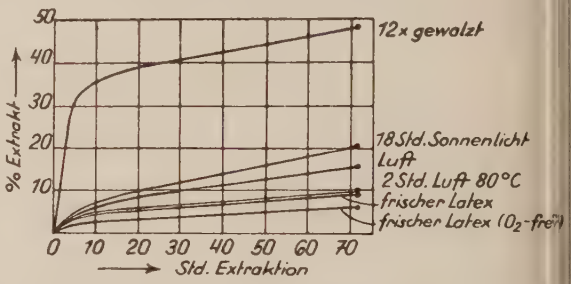


Fig. 3. Der lösliche Teil des Kautschuks kann durch verschiedene Behandlungen in Gegenwart von zunehmen.

Nimmt man an, daß die Moleküle durch Sauerstoff z. B. nach einem der beiden Schemata der Fig. 4 gespalten werden, so ist es klar, daß in der Anwesenheit von Netzen diese in Bruchstücke aufgeteilt werden. Solche Netzfragmente werden die gleiche Struktur aufweisen wie Knäuel, in welchen hier und dort die Moleküle durch Brücken (die Querverbindungen B in Fig.

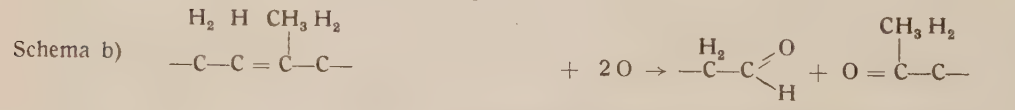


Fig. 4. Einige Depolymerisationsmöglichkeiten unter Einfluß von Sauerstoff.

querverknüpft sind. In dieser Auffassung käme man also zu der Schlußfolgerung, daß im Solkautschuk jedenfalls teilweise ebensogut lockere dreidimensionale Gebilde (nämlich die querverknüpften Knäuel) vorliegen wie im Gelkautschuk. Sol- und Gelkautschuk würden sich nur dadurch voneinander unterscheiden, daß die Netzfragmente kleiner sind als im Gel, und daß im Sol vielleicht mehr freie Kettenmoleküle vorhanden sind. Kemp und Peters[13]) finden dann auch einen kontinuierlichen Übergang im Molekulargewicht von Sol nach Gel; die Fraktion mit M.G.=210000 (nach Staudinger berechnet) wird als beinah unlöslich, d. h. also als der Gelanfang bezeichnet.

Unserer Auffassung nach ist diese Netzstruktur des Rohkautschuks sehr annehmbar[12]). Dies würde jedoch bedeuten, daß man bei Untersuchungen praktisch niemals mit einzelnen Fadenmolekülen zu tun hat, wie bis jetzt meistens angenommen wurde.

[10]) Vgl. in Fußnote 7 Tabelle XXXVII.

[11]) A. R. Kemp und H. Peters, J. physic. Chem. 43, 923 (1939).

[12]) R. Houwink, Kautschuk (1941) (im Druck).

[13]) A. R. Kemp und H. Peters, J. physic. Chem. 43, 1063 (1939).

Die Strukturänderung bei der Vulkanisation.

Es besteht noch immer ein Meinungsunterhied, ob bei der Vulkanisation intramolekulare der intermolekulare Schwefelbrücken gebildet erden. Die Fig. 5 gibt die verschiedenen Mögchkeiten nach Hauser[14]) wieder.

Unserer Auffassung nach ist es sehr wahrscheinlich, daß die intermolekularen Schwefelbrücken vorkommen; wir werden sie als sicher annehmen. Wenn die intramolekularen auch vorkommen, werden diese zu polaren Gruppen Anlaß geben, was in der Fig. 7 näher berücksichtigt wird.

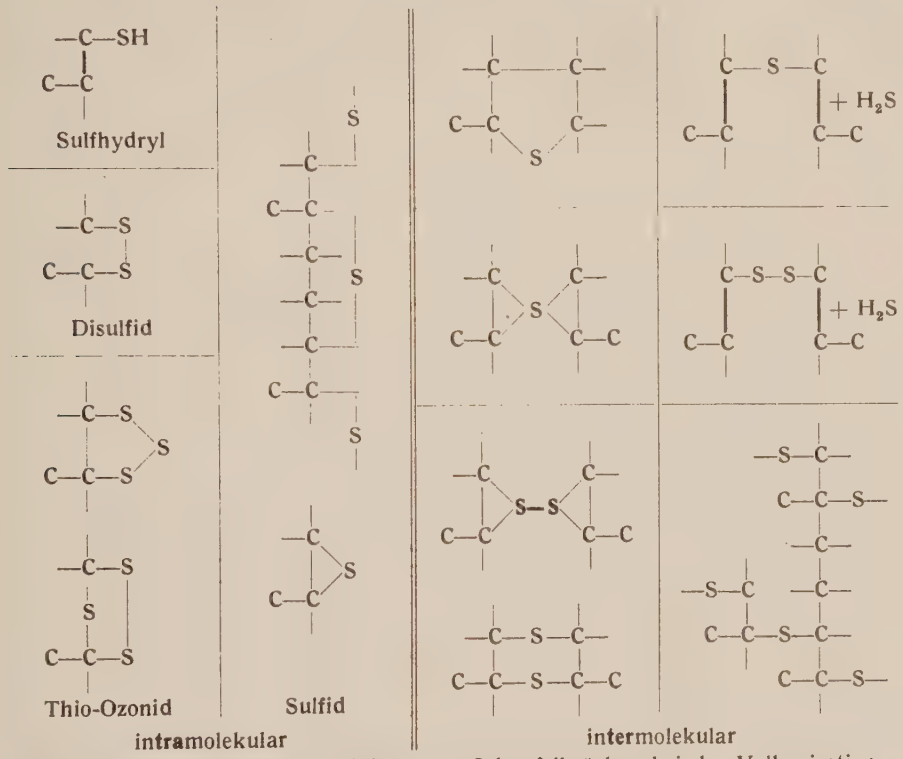


Fig. 5. Möglichkeiten für die Bildung von Schwefelbrücken bei der Vulkanisation.

Weitere Verfeinerungen des Strukturbildes.

Auf Grund der vorangehenden Betrachtungen t es jetzt schon möglich, sich ein Strukturbild zu achen, das die mechanischen Eigenschaften unfähr erklärt[15]). In elektrischer Hinsicht ist es doch erwünscht, dieses Bild noch zu verfeinern, nd dafür sei von Betrachtungen von Wildhut[16]) ausgegangen. Dieser hat besonders bent, daß im Naturkautschuk aus der Praxis mmer gewisse polare Gruppen, Ionen und Stellen it hoher dielektrischer Konstante, die den Verreinigungen zuzuschreiben sind, vorkommen. Für die meisten Gebrauchszwecke spielt das keine Rolle, aber, besonders im elektrischen Wechselfeld, sind diese nicht zu vernachlässigen, weil sie die elektrischen Eigenschaften in hohem Maße beeinflussen können. Rechnet man dazu noch die Dipole[17]), die infolge der Schwefelbrücken bei der Vulkanisation entstehen, und die in Fig. 6 dar-

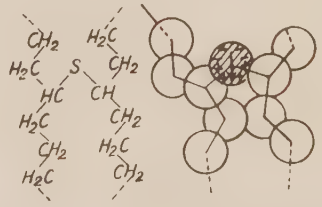


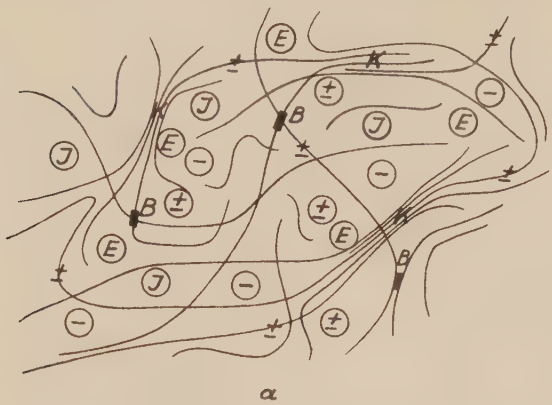
Fig. 6. Lagerung des Schwefeldipols zwischen zwei Isoprenketten.

[14]) E. A. Hauser, Ind. Engng. Chem. 30, 1295 938).

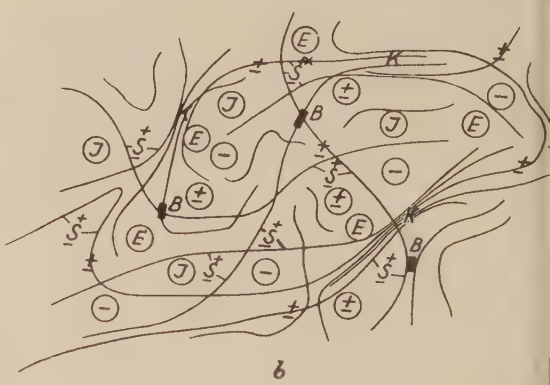
[15]) R. Houwink, Elastizität, Plastizität und ruktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938), apitel 7.

[16]) A. J. Wildschut, De Ingenieur 7, 13 (1940).

[17]) Das Dipolmoment wird auf $1{,}58 \cdot 10^{-18}$ berechnet. Vgl. P. O. Schupp in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe (Leipzig 1939), 209.



a) Rohkautschuk



b) Vulkanisierter Gummi

Fig. 7. Strukturbild des Gummis in der Praxis.

K = Kristallit.
B = Brücke (z. B. durch Zyklisierung).
$\overset{+}{S}$ = Schwefelbrücke (± bedeutet polar).
± = Polare Gruppe auf dem Kautschukmolekül (durch Oxydation oder durch intramolekulare Schwefelbrücken).
⊕ = Polare Gruppe in den Nebenbestandteilen (z. B. in den Proteinen).
⊖ = Elektron.
Ⓘ = Ion.
E = Stelle mit hoher dielektrischer Konstante.

gestellt sind, so kommt man zu der Struktur der Fig. 7.

Ausdrücklich sei hier betont, daß es möglich ist, durch eingehende Reinigung die Nebenbestandteile zu entfernen, wodurch ein sehr viel einfacheres Strukturbild entsteht. In den Fällen, wobei eine solche peinlich genaue Reinigung hinterblieb — in der Praxis immer — hat man jedoch mit dem Bild aus Fig. 7 zu rechnen.

Zusammenfassung.

Es werden die heutigen Auffassungen über die Struktur des Naturkautschuks und des vulkanisierten Gummis diskutiert. Es wird der Exponent *n* aus Formel (1) als Maß für den Kompaktheitsgrad des Knäuels in Lösung gedeutet, welcher Maßstab allgemeiner ist als ein von Staudinger eingeführtes Maß für den Verzweigungsgrad. Es wird betont, daß vermutlich schon im unvulkanisierten Rohkautschuk die Ketten im Knäuel teilweise durch Brücken (infolge einer Zyklisation?) querverbunden sind. Eine weitere Verfeinerung des Strukturbildes unter Berücksichtigung der Schwefelbrückenbildung bei der Vulkanisation, der polaren Gruppen, Ionen usw. wird in Fig. 7 gegeben.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.

Über molekulare Ordnungszustände und einige durch sie bedingte Eigenschaften in makromolekularen Stoffen mit Faden- und Netzstruktur. II.

Von F. Horst Müller (Leipzig). (Eingegangen am 7. April 1941)

Inhaltsverzeichnis.

V. Rechnerische und experimentelle Möglichkeiten zur Gewinnung der Raumrichtungsverteilung *f* 307
VI. Zeiteffekte bei Ordnungsstrukturen 310
a) Zeitliche Analyse der Schrumpfung . . 310
b) Temperaturabhängigkeit der Schrumpfung, Einfriervorgang 312
c) Eingespannte Schrumpfung als Gegenstück zur bisher behandelten freien Schrumpfung 313
d) Relaxationszeit und Platzwechsel, Relaxationsspektren 313
e) Molekulares Bild des Schrumpfungsmechanismus, Einfriervorgang 318
f) Ausblick 320
Zusammenfassung zu II 322

V. Rechnerische und experimentelle Möglichkeiten zur Gewinnung der Raumrichtungsverteilung *f*.

In den bisherigen Betrachtungen wurde für die Raumrichtungsverteilung f eine Näherungsdarstellung verwendet, die eine doppelte Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen und Potenzen der relativen Dehnung war. Dabei wurden Integrationen, soweit sie sich für die zu ziehenden Folgerungen als notwendig erwiesen, unter Beschränkung auf das P_2-Glied und die erste Potenz von $\Delta l/l$ durchgeführt. Dieses Vorgehen ergab keine Widersprüche mit der Erfahrung. Die folgenden Ausführungen sollen eine nachträgliche Rechtfertigung darstellen und außerdem die im zweiten Kapitel begonnenen Überlegungen über den Zusammenhang der Raumrichtungsverteilung mit der Deformation einer Netz- oder Filzstruktur vervollständigen.

Wenn eine irgendwie geknäuelte Kette an ihren beiden Enden ergriffen und gedehnt wird, so kann die Verformung auf vielerlei Art stattfinden, z. B. auch nach Fig. 51a. Dieser Verformungsvorgang ist also rein geometrisch vollkommen unbestimmt. Wir sahen auch schon, daß wir ihn keineswegs eindeutig dadurch machen dürfen, daß wir jedem einzelnen Glied einen bestimmten Drehungsbetrag vorschreiben, eine Drehung in Richtung auf die Dehnungsachse zu, die z. B. um so größer ist, je stärker das Kettenglied zu dieser Achse ursprünglich geneigt steht. Jede solche Vorschrift ist viel zu speziell. Fig. 51b soll dies nochmals verdeutlichen: Das zweite und neunte Glied werden bei der Dehnung geradezu desorientiert.

Fig. 51. Mögliche Verformung eines Kettenstückes: links ungedehnt, rechts gedehnt.

Das hier beanspruchte physikalische Prinzip muß also sehr allgemein sein. Wir finden es, indem wir, anknüpfend an die Betrachtungen im I. Teil S. 167, fordern, daß — im thermodynamischen Gleichgewicht – stets die wahrscheinlichsten Zustände verwirklicht sind.

Betrachten wir zunächst das Verhalten einer einzelnen Masche, eines Netzes, also einen vollständig geschlossenen Zyklus! Er bestehe aus z Gliedern. Es ist die Frage: Wie muß die Raumrichtungsverteilung für diese z Glieder sein, soll der Zyklus seine wahrscheinlichste Gestalt annehmen? Bei gegebener Funktion f erhalten wir irgendeine Gestalt des Ringes, indem wir Glied an Glied setzen und die jeweils verwendete Richtung auf der Lagenkugel streichen. Wir kommen dann — und nur dann — nach z Schritten zum Ausgangspunkt zurück, wenn für jede Richtung auch die entgegengesetzte existiert. Dieses bedeutet für die Funktion f, daß sie gerade sein muß, daß also nur gerade Kugelfunktionen in ihrer Reihenentwicklung auftreten dürfen [vgl. auch S. 309][168])[169]).

In wieviel verschiedenen Weisen lassen sich z Glieder zu einem Ring[170]) aneinanderfügen? Jede Vertauschung von irgendzwei Vektoren gibt dann eine neue Konfiguration, wenn keiner der Vektoren auf der Lagenkugel durch denselben Punkt dargestellt ist. Insgesamt bestehen unter diesen Bedingungen $z!$ Möglichkeiten, die zu derselben Raumrichtungsverteilung gehören. Fallen jedoch zwei Vektoren zusammen, so gibt die Vertauschung dieser beiden keine neue Konfiguration. Nach den Gesetzen der Kombinatorik existieren dann nur noch $z!/2!$, allgemein $z!/p!\,q!\,r!$ Permutationen, wenn je p, q, r Vektoren zusammenfallen. Man sieht ohne weiteres, daß die größte Zahl von Permutationen, also von geometrischen Möglichkeiten eines Kettenzuges aus z Gliedern, dann besteht, wenn jede Richtung (und ihre Gegenrichtung) nur einmal vorhanden ist. Bei sehr großen z-Werten bedeutet dies: Die Richtungsverteilung der monomeren Reste muß gleichmäßig über die Lagenkugel sein. Diesen Zustand also wird die einzelne Masche im Falle vollkommener Entspannung anstreben.

Denken wir uns nun einen solchen Zyklus an seinem ersten und seinem $z/2$-ten Gliede gepackt und etwas in der Richtung dieser beiden Punkte gedehnt[171])! Welche Angaben lassen sich dann

[168]) Die Entwicklung nach Kugelfunktionen ist deshalb angebracht, weil für

$$\int_{\text{Kügel}} f\,d\Omega = \sum \int_{\text{Kügel}} A_i P_i\,d\Omega = \text{konst.}$$

gilt. Damit wird von selbst die Bedingung erfüllt, daß ein aus einer Richtung weggedrehtes Glied in irgendeiner anderen Richtung zusätzlich erscheinen muß.

[169]) Alle Überlegungen gelten im Grenzfall hoher z-Werte, anderenfalls nur angenähert. Doch müssen alle folgenden Überlegungen für größere Werte z gedacht werden, da man sonst keine statistischen Betrachtungen anstellen kann.

[170]) In der Figur als eben angenommen, wegen der anschaulichen Darstellungsmöglichkeit.

[171]) Es ist sehr unwahrscheinlich, daß diese beiden Punkte gerade zusammenfallen.

auf Grund des Prinzips der größten Realisierbarkeit über die aus der vorher gleichmäßigen Raumrichtungsverteilung f_0 entstandenen neuen Verteilung f machen?

Es sei die Lagenkugel in z gleichgroße Raumwinkelelemente zerlegt. Im undeformierten Zustand verteilen sich die einzelnen Richtungen derartig, daß jedes Element genau einmal besetzt ist. Wird der Zyklus gestreckt, so müssen einige Kettenglieder aus einer weniger parallelen in eine zur Reckachse parallelere Richtung gelegt werden. Es sind dies um so mehr, je größer die Reckung ist. Die Zahl der notwendigen Umlegungen von Gliedern ist aber auch um so größer, je weniger das einzelne Glied gedreht wird. Durch diese Richtungsveränderung werden einige Zellen auf der Lagenkugel nahe der Achse mehrfach besetzt, andere nahe dem Äquator leer.

Sehen wir zwei in das gleiche Raumwinkelelement fallende Richtungen als identisch an, so können wir wiederum die Konfigurationen abzählen. Es sind:

$$N = \frac{Z!}{\underset{z}{\pi}(p_i!)},$$

wobei p_i die Besetzungszahl der i-ten Raumwinkelzelle angibt (π = Zeichen für die Produktbildung).

Eine vorgegebene Dehnung läßt sich nun in der Weise erreichen, daß sehr ungünstige Richtungen[171a]) vollkommen parallel zur Dehnungsachse gedreht werden. Das Raumwinkelelement parallel zur Reckrichtung ist dann z. B. n-fach besetzt, wobei die Zahl n den niedrigst möglichen Wert annimmt. Es gibt $N = \frac{Z!}{n!}$ Realisierungsmöglichkeiten. Günstiger aber für die Zahl der Konfigurationen ist es, zunächst nur ein zweites Glied genau parallel zur Achse zu legen, die übrigen nur in Winkelelemente in der Nähe der Achse so unterzubringen, daß jedes Raumwinkelelement nur zweifach besetzt ist. Zwar sind dann für das gleiche Δl mehr Umlegungen notwendig, nämlich m ($m > n$), doch fällt die Zahl der Permutationen $N = \frac{Z!}{m \cdot 2!}$ trotzdem erheblich größer aus als im ersten Falle. Bei diesem Prozeß kommt allerdings der Augenblick, an dem es wieder günstiger sein kann, statt weiterhin Raumwinkelzellen mit größerer Neigung gegen die Achse zu belegen, das Raumwinkelelement parallel zur Achse dreifach zu besetzen usw.

Es zeigt sich also, daß man nach diesem Schema eine strenge Vorschrift für die Richtungsverteilung zu jeder bestimmten Dehnung Δl angeben kann. Sie lautet: Man zähle die Realisierungsmöglichkeiten N des Zyklus in Abhängigkeit von der Richtungsverteilung f — geschrieben als Funktion von Δl — ab mit der Nebenbedingung, daß Δl konstant ist. Man variiere f dabei so lange, bis N den größtmöglichen Wert erreicht hat. Dann ist f die gesuchte Raumrichtungsverteilung.

Das Verfahren legt nahe, daß für die Winkelabhängigkeit von f in der Tat die zweite Kugelfunktion, die in der Nähe beider Pole ihre größten Werte hat, in erster Näherung maßgebend ist. Einen gewissen kleineren Beitrag können noch die vierte und sechste Kugelfunktion liefern, die dafür sorgen, daß die Pole nicht ganz so dicht besetzt werden, als es allein durch die zweite Kugelfunktion der Fall sein würde. Eine genaue Abschätzung der relativen Anteile kann nur die Durchführung der Rechnung bringen. Die ungeraden Kugelfunktionen fallen fort, da wir den ganzen Zyklus betrachten, so daß ein einseitig gerichteter Anteil nicht auftreten kann.

Wird das Verfahren für verschiedene Werte von Δl durchgeführt, wobei man zweckmäßig auf das Maß der relativen Dehnung $\Delta l/l$ übergeht, so lassen sich auch die Koeffizienten der Kugelfunktionen als Funktionen von $\Delta l/l$ ermitteln[172]). Bei kleinen Dehnungen wird nur das lineare Glied ausschlaggebend sein, denn die doppelte Verlängerung wird — genügend große Werte von z vorausgesetzt — sich durch Umlegen der doppelten Menge Richtungen erfüllen lassen. Erst wenn merkliche Orientierungsbeträge erreicht sind, werden höhere Potenzen von $\Delta l/l$ auftreten. Die Abhängigkeit der nunmehr noch unbekannten Proportionalitätskonstanten, der einzelnen Potenzen von $\Delta l/l$ von der Zahl z läßt sich dadurch ermitteln, daß im Falle vollkommener Streckung nur eine einzige Realisierungsmöglichkeit $N = 1$ existiert. Die maximale relative Streckung aber ist die vom wahrscheinlichsten Wert $b \cdot \sqrt{\frac{z}{2}}$ auf den maximalen Wert, also $b \cdot \frac{z}{2}$ (idealer, ebener Fall!). Eine unter Verwendung der Näherungsformel $a! = a \cdot \ln a$ durchgeführte Rechnung zeigt, daß der Koeffizient von $\Delta l/l$ wie $1/\sqrt{z}$, der von $(\Delta l/l)^2$ wie $1/z$ verläuft.

[171a]) und die damit gekoppelte Gegenrichtung.

[172]) Diese Umrechnung ist für jede Ausgangskonfiguration des Zyklus eine andere, weil der Abstand l durch den des ersten und $z/2$-ten Gliedes gegeben ist und dieser sich in weiten Grenzen ändert. Er schwankt gemäß der Kuhn'schen Wahrscheinlichkeitskurve.

Die strenge Durchführung der angedeuteten Überlegung ist ohne erheblichen mathematischen Aufwand nicht möglich[173]), zumal der betrachtete Fall nur einen Spezialfall der Maschendeformation darstellt. Eine Masche, für die im entspannten Zustand die gleichmäßige Verteilung ihrer Kettenglieder gilt, wird nur selten gerade an dem ersten und $z/2$-ten Gliede mit den anderen Maschen verknüpft sein. Im allgemeinen wird sie am ersten und irgendeinem Glied, etwa dem m-ten gedehnt werden (Fig. 52). Die Verteilungsfunktion f für die Glieder 0 bis m und m bis z ist zusammengenommen gleichmäßig, jede für sich aber achsial[174]).

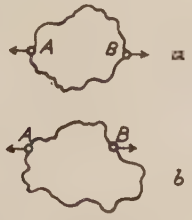


Fig. 52. Symmetrisch vernetzte Masche (a), unsymmetrisch vernetzte Masche (b).

Immerhin laufen die Betrachtungen ganz ähnlich den bisher geführten, wie auch das Beispiel $m = 4$ in Fig. 53 nochmals zeigt. Es ist stets gün-

Fig. 53. 2 von 4! = 24 Möglichkeiten eines Linienzuges aus 4 Richtungselementen, die zusammenfallen, wenn zwei Richtungen identisch werden (rechts).

stiger für die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten, möglichst wenig Raumwinkelelemente mehrfach zu besetzen. So erhält man zwischen 0 und m z. B. eine Darstellung

$$f = f_0\,(1 + \ldots\ldots\ldots + AP_2 + \ldots\ldots\ldots).$$

Die Verteilung für den rücklaufenden Ast wird zur ersteren komplementär:

$$f = f_0\,(1 + \ldots\ldots\ldots - AP_2 + \ldots\ldots\ldots),$$

da die Summe konstant ($= f_0$) sein soll. In den einzelnen Verteilungen aber treten — wie schon durch Punktierungen angedeutet — jetzt auch die ungeraden Kugelfunktionen auf, da ein Fortschreiten von A nach B stattfindet (Fig. 52b). Die Funktion f zwischen 0 und m wird also

$$f = f_0\,(1 + \alpha P_1 + AP_2 + \ldots\ldots), \qquad (36)$$

zwischen m und z

$$f = f_0\,(1 - \alpha P_1 - AP_2 + \ldots\ldots); \qquad (37)$$

denn diese letztere Kette führt von B nach A zurück.

Bei einer Deformation der Masche gehen beide in

$$f = f_0\,(1 + (\alpha + \Delta\alpha)\,P_1 + (A + \Delta A')\,P_2 + \ldots)$$
$$f = f_0\,(1 - (\alpha + \Delta\alpha)\,P_1 - (A - \Delta A'')\,P_2 + \ldots)$$ [175])

über, so daß sich insgesamt

$$f = f_0\,(1 + (\Delta A' + \Delta A'')\,P_2 + \ldots\ldots) \qquad (38)$$

ergibt.

Außer dieser Ungleichmäßigkeit in der Unterteilung jeder Masche in zwei Äste ist zu berücksichtigen, daß die Richtung der Haftpunkte AB im allgemeinen nicht gerade parallel zur Dehnungsrichtung verlaufen wird. Und der Einbau der Maschen in ein Netz hat schließlich zur Folge, daß die Isotropie der Richtungsverteilung nicht schon, wie bei den bisher isoliert betrachteten Maschen, innerhalb einer solchen bestehen muß, sondern auch erst durch das Zusammenwirken vieler oder aller Maschen verursacht werden kann.

Aus diesen Gründen mag es hier genügen, die prinzipielle Gültigkeit einer Entwicklung von f in der verwendeten Form gezeigt und den prinzipiellen Weg zu ihrer expliziten Berechnung angedeutet zu haben. Dagegen soll noch kurz gezeigt werden, wie die Größen der einzelnen Koeffizienten aus Experimenten gewonnen werden können, ohne daß allerdings — mangels geeigneten Versuchsmaterials — schon hier eine solche Auswertung erfolgen kann.

Zu diesem Zwecke sind nur Meßmethoden geeignet, die Aussagen über die azimutalen Richtungsverteilungen bei konstantem Verformungswert liefern. Messungen der Doppelbrechung oder der inneren elastischen Spannung, in der über alle Winkel gemittelt ist, genügen nicht. So bleibt als anwendbare Methode nur die Untersuchung der Röntgenstreuung, die Analyse der Sicheldiagramme, übrig.

Offenbar gehören zum Polymerisationsring streuende Abstände, die ihre Orientierung im

[173]) Nicht nur wegen der obenerwähnten Komplikation beim Übergang von Δl zu $\Delta l/l$.

[174]) Genauer: Die eine ist achsial, die andere planar im entspannten Zustande.

[175]) $\Delta\alpha$ wechselt ebenfalls das Vorzeichen, da für den geschlossenen Zyklus stets die Bedingung, daß die ungeraden Kugelfunktionen fortfallen, gilt. Die Änderung ΔA von A ist dagegen in beiden Fällen ungleichsinnig und nicht unbedingt gleichgroß. Es wird die achsiale Ordnung der einen Zyklushälfte durch die Reckung verstärkt und die planare Ordnung der anderen abgeschwächt.

Raum symbath mit der Richtung der molekularen Kettenglieder ändern. Also muß die Intensitätsverteilung über diesen Ring ein Maß für die azimutale Verteilung der Bausteine darstellen. Dies gilt streng, wenn wir bei der Verformung von einer sehr dünnen Folie mit planarer Ordnung ausgegangen sind. Im allgemeinen Fall ist die Auswertung etwas umständlicher[176]).

Die Koeffizienten der Entwicklung ergeben sich aus der Funktion der Streuungsintensität in bekannter Weise als

$$A = \int_{-1}^{+1} \Phi(\vartheta)\, P_2\, d\cos\vartheta, \quad B = \int_{-1}^{+1} \Phi(\vartheta)\, P_4\, d\cos\vartheta. \quad (39)$$

Liegen Diagramme mit verschiedener relativer Dehnung vor, so sind die A und B auch als Funktionen von $\Delta l/l$ bestimmbar. Versuche dieser Art sind geplant.

VI. Zeiteffekte bei Ordnungsstrukturen.

Im Laufe des IV. Kapitels sahen wir, daß die Ordnungsstruktur eines molekularen Filzes bei geeigneter Temperatur zum Auftreten einer inneren hochelastischen Spannung führt, die zur Folge hat, daß das betreffende Materialstück nach Wegfall der deformierenden Kraft in den Ausgangszustand der völligen Unordnung der Ketten zurückzukehren sucht. Die Erfahrungen an Gummi lehren, daß diese Entspannung praktisch augenblicklich stattfindet. Unter den zahlreichen neuentwickelten Kunststoffen gibt es jedoch eine Reihe von Substanzen, die nach einer Verformung nur langsam wieder in den Ausgangszustand zurückgehen. Beim Polystyrol können wir durch geeignete Wahl der Temperatur sogar nahezu jedes Verhalten erreichen, ein fast gummiartiges bei höherer Temperatur, ein langsames Zurückkriechen dagegen bei Temperaturen nahe dem Erweichungspunkt. Unterhalb des Erweichungspunktes bleibt in einem Polystyrolstück die molekulare Ordnung zeitlich unbegrenzt bestehen[177]).

Es spielt also bei den hochelastischen Vorgängen die Zeit eine wesentliche Rolle. Daher soll dieses letzte Kapitel solchen Versuchen und Betrachtungen gewidmet sein, die die Bedeutung des Faktors Zeit bei der Erzeugung und beim Abbau molekularer Ordnungszustände betreffen.

Für derartige Experimente ist Polystyrol wieder ein sehr günstiger Modellstoff, einmal deshalb, weil sein hochelastisches Verhalten in einem bequem bearbeitbaren Temperaturbereich auftritt, zum anderen, weil man in der Doppelbrechung ein bequemes und versuchstechnisch sehr leicht zu handhabendes, dazu zerstörungsfreies Maß für den in jedem Augenblick vorhandenen mittleren Ordnungszustand besitzt. Die für Polystyrol gefundenen Gesetzmäßigkeiten lassen sich sinngemäß auf andere fadenmolekulare Stoffe übertragen.

a) Zeitliche Analyse der Schrumpfung.

Als erstes sei der zeitliche Verlauf der Abnahme des molekularen Ordnungszustandes, die Schrumpfung eines gereckten Materialstückes, bei einer bestimmten Temperatur behandelt.

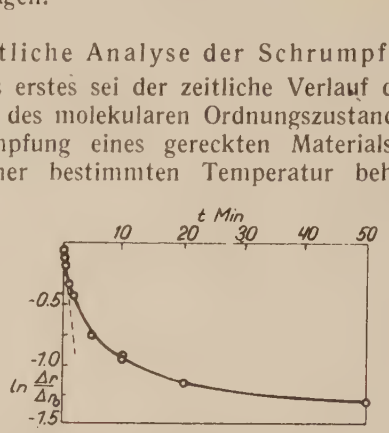


Fig. 54. Abnahme der Doppelbrechung ($\ln \Delta r(t)/\Delta r_0$) als Funktion der Temperungszeit t (min). Temperatur 90° C.

Fig. 54 zeigt ein zu diesem Zwecke aufgenommenes Diagramm. Es stellt die prozentuale Abnahme der Doppelbrechung (logarithmisch) als Funktion der Zeit dar[178]).

Die zeitliche Abnahme der Doppelbrechung $\frac{\partial \Delta r}{\partial t}$ sollte bei gegebener konstanter Temperatur in jedem Augenblick proportional der wirkenden inneren Zugkraft sein. Sie sollte ferner umgekehrt proportional einer das Fließen des Materials hemmenden Größe, der inneren Reibungskonstante η_i, für die Mikro-Brown'sche Bewegung, sein. Da sich innere Zugkraft und Doppelbrechung nach dem früher Gesagten [Formel (30)] nur durch einen Faktor unterscheiden, gilt

$$\frac{\partial \Delta r}{\partial t} = \frac{\text{konst.} \cdot \Delta r}{\eta_i}$$

$$\text{mit konst.} = \frac{-9}{16\pi} \frac{r_0}{(r_0^2+2)^2} \frac{kT}{\frac{a_{11}+a_{22}}{2} - a_{33}}. \quad (40)$$

[176]) M. Polanyi, Z. Physik 7, 149 (1921).
[177]) Siehe S. 312.

[178]) Die Zeit wurde vom Eintauchen des Materials in ein geeignetes Temperaturbad (ein temperiertes Messinggefäß mit einem sehr schmalen Schlitz, der zur besseren Wärmeübertragung mit Paraffinöl gefüllt war. — Paraffinöl greift Polystyrol nicht an) gerechnet. Eigentlich geht die Schnelligkeit der Erwärmung bis zur Meßtemperatur, d. h. die Größe der spezifischen Wärme und die Wärmeleitung, in die Versuche ein. Das gilt besonders für die schnellen Entreckungen. Da die Messungen im allgemeinen an sehr dünnen Filmen vorgenommen wurden, konnten diese Wirkungen vernachlässigt werden.

Daraus folgt durch Integration die Formel

$$\Delta r(t) = \Delta r_0 \cdot e^{-\frac{\text{konst.}}{\eta} \cdot t}. \qquad (41)$$

Man muß also erwarten, daß — wie übrigens bei fast allen Relaxationserscheinungen — der Endzustand exponentiell mit wachsender Zeit erreicht wird. Diejenige Zeit, nach der Δr auf den e-ten Teil abgeklungen ist, wird man als die dem Schrumpfungsvorgang zugeordnete Relaxationszeit bezeichnen. Für sie gilt

$$\tau = \frac{\eta}{\text{konst.}}, \qquad (42)$$

wobei die Konstante einen Wert gemäß Gleichung (40) hat. Nach (42) ergibt sich für Polystyrol bei $t = 78^0$ $\eta_{mikro} = 1{,}5 \cdot 10^{13}$ Poisen, für $t = 100^0$ $\eta_{mikro} = 2{,}5 \cdot 10^9$ Poisen. [Der Knickpunkt der Kurve von Fig. 57 (s. später) liegt bei etwa 80° C, während er bei den Temperaturvolumenkurven von Jenckel und Überreiter[179]) entsprechend der rascheren Meßweise — schon bei etwa 90—95° liegt.]

Die Diagramme zeigen jedoch, daß die Abklingung der Doppelbrechung keineswegs nach einem Exponentialgesetz stattfindet. Mit wachsender Entreckung verläuft der Vorgang wesentlich langsamer, als zu erwarten wäre. Für dieses besondere Verhalten fehlte zunächst jede Erklärung. Erst nach verschiedenen Deutungsversuchen wurde erkannt, daß hierfür eine Eigenart der hochpolymeren Materie die maßgebende Rolle spielt: Das Quasifließen[180]). Während nämlich bei einer gewöhnlichen Flüssigkeit die innere Reibung, die der verformenden Kraft entgegenwirkt, von der Größe dieser Kraft unabhängig ist, nimmt der Reibungskoeffizient für Stoffe wie Polystyrol mit sinkender Kraft erfahrungsgemäß stark zu. In Fig. 55 ist dieses experimentell bekannte Verhalten für eine Scherungsbeanspruchung graphisch dargestellt.

Nach Houwink gilt für die Anfangsbereiche der Kurven die Näherung

$$\eta^* \frac{dv}{dx} = (Z - f)^n. \quad {}^{180a}) \qquad (43)$$

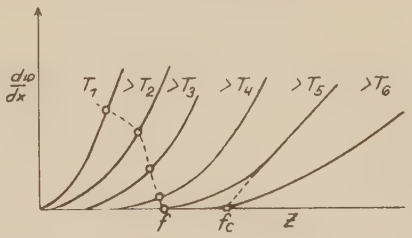


Fig. 55. Fließdiagramm für Polystyrol: Geschwindigkeitsgefälle senkrecht zur Fließrichtung dv/dx als Funktion der Spannung Z. Parameter: Temperatur. f_c = Bingham-Fließgrenze, f = wahre oder untere Fließgrenze.

Für größere Zugspannungen $Z > f_c > f$ geht sie in die normale Form über:

$$\eta \cdot \frac{dv}{dx} = Z - f_c. \qquad (44)$$

Die Größen f und f_c stellen dabei die sog. Fließgrenzen dar. Aus den Kurven kann man für jede Zugspannung sofort die wirksame Zähigkeit ablesen: Sie entspricht dem Reziproken des Tangentenwertes, der im betreffenden Punkt an die Kurve gezeichneten Tangente.

$$\frac{1}{\eta(Z)} = \operatorname{tg}\alpha = \frac{\partial \frac{dv}{dx}}{\partial Z} = \frac{\partial}{\partial Z} \frac{(Z-f)^n}{\eta^*} = n \cdot \frac{(Z-f)^{n-1}}{\eta^*} \quad \text{für } Z > f_c \qquad (45)$$

und $$\eta = \text{konst. für } Z > f_c.$$

Man kann nun diesen Wert für η als Funktion der inneren Spannung Z_i in Gleichung (40) einführen und integrieren[181]). Es zeigt sich, daß die Abweichung der experimentellen Kurve vom exponentiellen Verlauf nach Richtung und Größe erklärt wird. Eine genaue Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da hierzu die Kurven entsprechend Fig. 55 am gleichen Material gemessen werden müßten, an dem die Schrumpfungsdiagramme aufgenommen wurden.

Einem zugspannungsunabhängigen η der Fließkurve würde eine streng exponentielle Schrumpfung entsprechen. Sie tritt in den gemessenen $\ln \frac{\Delta r(t)}{\Delta r}$-Zeit-Diagrammen nicht auf. Die gesamte Schrumpfung findet also im Bereich des Quasifließens statt, ein Verhalten, das sich durch die späteren molekularen Vorstellungen über den Vorgang zwanglos erklären lassen muß.

[179]) E. Jenckel und K. Überreiter, Z. physik. Chem., Abt. A. **182**, 361 (1938).

[180]) Das Fließverhalten hochpolymerer Stoffe ist im allgemeinen sehr kompliziert. Das Quasifließen ist eine der besonderen Eigenarten [R. Houwink, Plastizität, Elastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938), loc. cit.].

[180a]) $\frac{dv}{dx}$ = Geschwindigkeitsgefälle senkrecht zur Fließrichtung, Formulierung von Herschel und Bulkley, Kolloid-Z. **39**, 291 (1926).

[181]) η^* hat eine vom Exponenten n abhängige Dimension, η aber stets die Dimension einer Zähigkeit.

b) Temperaturabhängigkeit der Schrumpfung, Einfriervorgang.

Nimmt man derartige Entreckungsdiagramme für verschiedene Temperaturen auf, so erhält man für jede Temperatur eine andere Kurve. Es ist die Frage, inwieweit bei den Komplikationen, die schon bei Deutung eines Diagrammes auftreten, aus solchen Kurven noch weitergehende Schlüsse gezogen werden können. Es hat sich gezeigt, daß dies unter bestimmten Umständen wohl möglich ist. Es müssen die Schrumpfungsdiagramme sämtlich an Proben von anfänglich gleichem Orientierungsgrad aufgenommen werden. Man vergleicht dann die anfänglichen Entreckungsgeschwindigkeiten, die durch die zeitliche Doppelbrechungsabnahme gemessen werden. Fig. 56 zeigt eine in dieser Weise

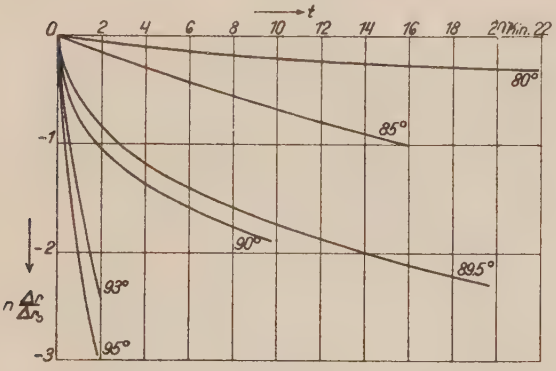


Fig. 56. Abnahme der Doppelbrechung ($\ln \Delta r/\Delta r_0$) als Funktion der Zeit für Polystyrolproben (Polymerisat 2) gleicher Anfangsdoppelbrechung. Parameter: Temp.

Dargestellt nur bis zu Temperaturen $\geqslant 80°$. Für tiefere Temperaturen ergaben sich Beobachtungszeiten bis zu Monaten.

gewonnene Kurvenschar. Es wurden jeweils im Punkte $t = 0$ die Tangenten gelegt und aus ihnen die zugehörigen Relaxationszeiten nach der Formel

$$1/\tau = 1/\mathrm{tg}\,\alpha = \lim \left[\frac{\partial \ln \frac{\Delta r}{\Delta r_0}}{\partial t} \right]_{t \to 0} \qquad (46)$$

errechnet.

Trägt man diese τ-Werte gegen die entsprechenden Meßtemperaturen auf, so ergibt sich eine neue Kurve (Fig. 57). Sie zeigt, daß mit abnehmender Temperatur zu einer Schrumpfung um den gleichen (infinitesimalen) Betrag wachsende Zeitspannen erforderlich sind und daß unterhalb einer bestimmten Temperatur die Entreckung offenbar vollkommen aufhört. Diese letzte Tatsache führte zu zwei — für hochpolymere Filze sehr wichtigen — Folgerungen:

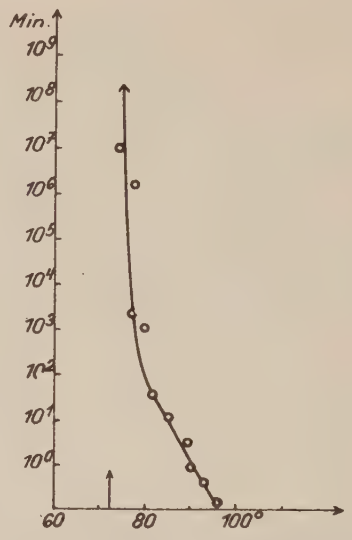


Fig. 57. Relaxationszeiten τ in Abhängigkeit von der Temperatur, errechnet aus den Kurven von Fig. 56. Abszisse: Temperatur in Grad Celsius, Ordinate: Zeit in Minuten.

Erstens beweist sie, daß Ordnungszustände zeitlich absolut stabil einfrieren können, und zweitens gibt sie an, bei welcher Temperatur die Grenze zwischen zeitlicher Stabilität und dem Auftreten von Verformungen für den betrachteten Ordnungszustand liegt.

Wie aus einer Kombination dieser Versuchsergebnisse mit den am Schlusse des IV. Abschnittes besprochenen hervorgeht, hängt die Lage dieser Grenze zwischen fest und plastisch, des sog. Erweichungspunktes, von der eine Verformung verursachenden mechanischen Beanspruchung ab. Sie ist niedrig für hohe mechanische Beanspruchungen; sie liegt am höchsten, wenn überhaupt keine Kräfte, die auf eine Verformung hinzielen, wirken. Die durch den Ordnungszustand erzeugte innere Spannung ist dabei einer äußeren Kraft gleichwertig. Werden also verschiedene Kurvenscharen, ähnlich Fig. 56, aufgestellt, die als Ausgangspunkt Proben von jeweils verschiedenem Reckungsgrad haben, so muß für jede Serie solcher Kurven die Grenztemperatur an etwas anderer Stelle liegen. Sie muß sich als Funktion der eingefrorenen inneren Spannung gemäß einer Clausius-Clapeyron'schen Gleichung verschieben[182]).

[182]) Will man von der Relaxationszeit τ zur Zähigkeit (der Mikro-Brown'schen Bewegung) η_{mikro} übergehen, so wird man auf Gleichung (42): $\tau = \frac{\eta}{\text{konst.}}$ zurückgreifen. Die Temperaturabhängigkeit von τ und η ist also etwas verschieden, da die Konstante proportional T ist.

Das Auffinden der Grenztemperatur ist gleichbedeutend mit dem Nachweis, daß eine wahre Fließgrenze besteht, die natürlich eine Funktion der Temperatur ist. Man kann sich dies am besten durch eine Betrachtung der Schrumpfungsvorgänge an Hand der $\frac{d\mathfrak{v}}{dx}$-Spannungsdiagramme klarmachen (Fig. 55). Denken wir uns in die Schar der $\frac{d\mathfrak{v}}{dx} \longleftrightarrow Z$-Kurven, die die Temperatur zum Parameter haben, auf jeder Kurve den Punkt markiert, der einer dem Ordnungszustand der Probe entsprechenden bei der betreffenden Temperatur auftretenden inneren Spannung zugehört! Wäre die innere Spannung von der Temperatur unabhängig, so würden alle diese Punkte auf einer senkrechten Geraden liegen. Da für alle betrachteten Proben der Orientierungsgrad, gemessen durch die Doppelbrechung, der gleiche ist, so werden die inneren Spannungen zu Beginn der Entreckung durch den Wert des Produktes von Ordnungszustand und kT gegeben sein, also auf einer gegen die Achse geneigten Geraden liegen. Die Tangente in jedem Schnittpunkt gibt aber gemäß der Definition der Kurve den Kehrwert der inneren Reibung bei entsprechender Temperatur. Nach den Versuchsergebnissen (Fig. 57) muß diese unterhalb der Grenztemperatur unendlich groß sein[183]). Das heißt aber, diese Kurve muß in die Abszissenachse in diesem Punkt mit der Tangente 0 einmünden (Fig. 55, Punkt *f*). Der Einmündungspunkt entspricht der wahren Fließgrenze[184]).

c) Eingespannte Schrumpfung als Gegenstück zur bisher behandelten freien Schrumpfung.

Bisher wurden die gereckten Proben einer Temperaturbeanspruchung so ausgesetzt, daß sie beim Entspannen vollkommen frei ihre geometrische Gestalt ändern konnten. Man kann aber auch durch äußere Umstände, durch eine geeignete Einspannung, die Konstanz der äußeren Form der Proben erzwingen und unter diesen Umständen messen, wie sich der durch die Doppelbrechung gegebene Ordnungszustand ändert. Auch das kann als Funktion der Zeit und der Temperatur geschehen. Es wurde dieses Verhalten in den vorläufig ausgeführten Versuchen jedoch nur für eine einzige Zeit (gewählt war eine Stunde) in Abhängigkeit von der Temperatur geprüft. Fig. 58 enthält die Ergebnisse dieser Messung. Die entsprechende Kurve für das nicht eingespannte Material wurde zum Vergleich gestrichelt hinzugefügt. Es fällt auf, daß eine Abnahme der Doppelbrechung, d. h. eine Verminderung der molekularen Ordnung im Falle der Formkonstanz, erst bei wesentlich höheren Temperaturen stattfindet als beim freien Schrumpfen[185]). Der charakteristische Verlauf schien dabei anzudeuten, daß im übrigen eine zweite Grenztemperatur dieses Verhalten nach unten hin ebenso beschränkt, wie das bei freier Schrumpfung der Fall ist[186]).

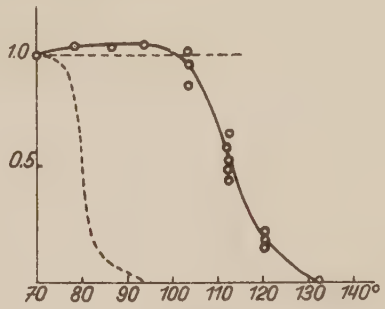


Fig. 58. Prozentuale Abnahme der Doppelbrechung $\Delta r/\Delta r_0$ bei eingespannten Proben und einstündiger Temperung als Funktion der Temperatur (° C). Gestrichelt eingezeichnet: die entsprechende Kurve für nicht eingespanntes Material (Polymerisat 2).

d) Relaxationszeit und Platzwechsel, Relaxationsspektren.

Die vorstehenden Versuche zeigen, wie beim Entstehen oder Vergehen von Ordnungszuständen eine jeweils für das Material und die Versuchstemperatur charakteristische Zeit eine Rolle spielt. Wir kennen aus anderen Gebieten der

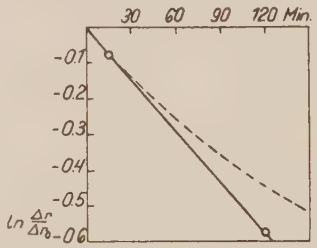


Fig. 59. Abnahme der Doppelbrechung ($\ln \Delta r/\Delta r_0$) von eingespanntem Polystyrol als Funktion der Zeit (min) für $t = 100°$ C (gestrichelt: Verhalten gemäß Fig. 54 zum Vergleich).

[183]) Nach Fig. 57 wird τ unendlich groß und damit η gemäß Formel (42) ebenfalls.

[184]) Hieraus folgt, daß die wahre Fließgrenze für jede Temperatur mit der maximal einfrierbaren inneren Spannung zusammenfällt.

[185]) Es fiel bei diesen Versuchen auf, daß kurz vor dem Absinken die Doppelbrechung zunächst etwas stieg (Nachstellen des Ordnungszustandes).

[186]) Die Versuche zeigten weiterhin, daß die eingespannte Entreckung über einen großen Bereich genau nach einer *e*-Funktion stattfindet (Fig. 59).

Physik ähnliche Fälle, z. B. die Dipolrelaxation. So müssen wir folgern: Wie die Theorie der Dielektrizitätskonstante als Erweiterung die Theorie der dielektrischen Verluste in sich enthält, muß die bisher gegebene molekulare Deutung des hochelastischen Verhaltens geordneter Filz- und Netzstrukturen die Möglichkeit für das Verständnis dieser zeitlichen Vorgänge gestatten. Es soll der Zweck der hier zum Abschluß zu bringenden Überlegungen sein, dieses nicht mehr statische, sondern dynamische molekulare Bild der Ordnungsvorgänge wenigstens zu skizzieren. Die quantitative Formulierung im einzelnen kann erst an Hand ausführlicher Versuche erfolgen. Immerhin geht aus dem bisherigen experimentellen Material[187]) und dem entwickelten Bild schon jetzt zwangsläufig die Richtung hervor, in welcher die Vorstellungen ausgebaut werden müssen. Vor allem aber wird sich wieder zeigen, daß das in dieser Arbeit als Grundlage gewählte Prinzip, nach welchem der Ordnungszustand als Statistik über die Lage der monomeren Reste definiert und die Verkopplung dieser Reste zu Fadenmolekülen oder Netzen als sekundärer Faktor hinzugezogen wurde, gegenüber einer Betrachtung der Gesamtmoleküle von gewissem Vorteil und oft auch von größerer Anschaulichkeit ist.

Schon im IV. Kapitel, bei der Behandlung der hochelastischen und thermischen Eigenschaften, spielte die Tatsache der molekularen Beweglichkeit der Ketten eine Rolle. Die Größe der Beweglichkeit aber trat zunächst nur sekundär in Erscheinung, insoweit nämlich, als die Meßbarkeit der inneren Spannung davon abhing. Im jetzigen Abschnitt dagegen handelt es sich gerade um die Größe dieser Beweglichkeit. Die dort angeschnittenen Betrachtungen über das zeitliche Entstehen molekularer Ordnungen in Filz- und Netzstrukturen und über ihren Zusammenhang mit molekularen Platzwechseln sollen hier vervollständigt werden.

Änderungen des Orientierungsgrades oder der Form eines Probestückes, soweit sie nicht bloß geringe Beträge von der Größe einiger Promille betreffen (rein elastische Verformungen), sind erst durch Platzwechsel möglich. Die Eigenschaft flüssig beruht z. B. hierauf[188]). Bei einer normalen Flüssigkeit ist die mittlere Platzwechselzahl infolge der starken thermischen Anregung der Molekülbewegungen außerordentlich hoch. Jedes Molekül tauscht etwa 10^8—10^{12}mal pro sec mit dem Nachbarmolekül seinen Platz. Bei sehr zähen Flüssigkeiten bzw. im Glaszustand werden diese Platzwechsel relativ selten, nämlich von der Größenordnung 10^5—10^{-1} pro sec[189]). Hohe Viskosität oder plastischer Zustand sind also Folgen geringer Platzwechselfrequenzen.

Endliche Platzwechselzahlen führen stets zu endlichen Einstellzeiten des Gleichgewichtszustandes bei Form- und Richtungsänderungen, zu Relaxationserscheinungen. Wir wollen dies am Beispiel der polaren Orientierung im elektrischen Feld näher erläutern, da es für das Grundsätzliche bei diesen durch Relaxation bedingten Eigenschaften unwesentlich ist, ob es sich um Orientierungen von Molekülen oder Atomgruppen handelt oder, wie bei der Viskosität, um Translationen[190]).

Findet die Änderung des elektrischen Feldes langsam statt, langsam im Vergleich zu der infolge der thermischen Bewegung stets vorhandenen statistischen Fluktuation der räumlichen Orientierung des einzelnen Dipolmoleküls oder der polaren Gruppe, so wird dieses im Mittel Richtungswechsel bevorzugen, die es in die Feldrichtung hineindrehen. Da sehr viele Stöße erfolgen, ehe das Feld seine Richtung oder Größe merklich ändert, kommt eine erhebliche mittlere Ausrichtung zustande, genauer, es stellt sich das statistische Gleichgewicht zwischen der thermischen Fluktuation und der richtenden Tendenz des Feldes ein. Sobald aber Platzwechselhäufigkeit und Feldwechselfrequenz etwa von gleicher Größenordnung sind, bleibt für die Herstellung des Gleichgewichtszustandes nicht mehr genügend Zeit. Das dielektrische Verhalten zeigt Relaxation.

Nun hat Debye in seiner Theorie der Dipolrelaxation die Einstelldauer eines Moleküls mit der Viskosität der Flüssigkeit und der Molekülgröße in Zusammenhang gebracht. Erst diese Formulierung gab nämlich eine einfache Möglichkeit zum Vergleich mit dem Experiment. Bei zähen Flüssigkeiten führt sie jedoch zu Widersprüchen: Die im Viskosimeter gemessenen Zähigkeitswerte und

[187]) So sind insbesondere Diffusionsmessungen, die die Größe der in hochpolymeren Substanzen möglichen „freien" oder „gebundenen" Diffusionen von gelösten Molekularen bzw. monomeren Resten (Kettenenden) zum Gegenstand haben, sehr wichtig. Man vergleiche hierzu S. E. Bresler und J. I. Frenkel, Acta Physic. URSS. **11**, 485 (1939), sowie Diffusionsmessungen des Verfassers, die demnächst veröffentlicht werden.

[188]) Man vergleiche hier die Arbeiten von Eyring und Ewell, zusammengefaßt dargestellt von R. H. Ewell in Appl. Phys. **9**, 252 (1938).

[189]) W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. B. **42**, 1 (1939).

[190]) R. de L. Kronig, Z. techn. Phys. **19**, 509 (1938).

e aus Molekülgröße und Relaxationszeit errech-ten stimmten nicht überein. Trotzdem muß man heute annehmen, daß auch in diesen Fällen das Debye'sche Bild der verzögerten Einstellung der Dipole im Felde gültig bleibt. Nur ist der Zusammenhang der Relaxationszeit mit der makroskopisch gemessenen Zähigkeit anders auf-zufassen[191, 192, 193]).

Der einfache Zusammenhang der dielektri-schen Relaxationszeit mit Viskosität und Dipol-größe ist eben nur so lange erfüllt, als für das Zustandekommen der Viskosität dieselben mole-kularen Zusammenhaltsmechanismen in ihrer charakteristischen Platzwechselfrequenz bean-sprucht werden wie bei der Drehung der Dipole. Anderenfalls ist die Reibung für die Drehung der Dipole entsprechend geringer. Faßt man die polare Theorie der dielektrischen Verluste in dieser Weise auf, so läßt sich ihre Gültigkeit für Stoffe von polarem Aufbau ganz allgemein be-weisen.

Beispielsweise wird auf diese Art sogar das dielektrische Verhalten von vulkanisiertem Kaut-schuk[194]) ohne weiteres, auch quantitativ, ver-ständlich. Die Schwefelbrücken stellen gleichsam in den unpolaren Kohlenwasserstoffketten gelöste Dipole dar, die sich im elektrischen Feld ausrich-ten. Sie können aber nur bei nicht zu rascher Feldänderung folgen, für Meßfrequenzen von der Größenordnung 10^5 pro sec z. B. Daraus folgt, daß ihre mittlere thermische Richtungsänderung in-folge der im betreffenden Kautschukzustand vor-handenen dauernden Richtungsfluktuation von derselben Größenordnung ist. Die dielek-trische Relaxationszeit für ein dem Kautschuk-vulkanisat entsprechendes niederpolymeres Ge-misch aus Thioäther und Hexan würde dagegen bei viel geringeren Werten, bei etwa 10^{-10}—10^{-11} sec liegen. Also besitzen die im Weichgummi vor-handenen Zusammenhaltsmechanismen der Mikro-Brown'schen Bewegung, die ja allein bei der polaren Orientierung der Schwefelbrücken bean-sprucht werden, eine Viskosität im kleinen, die etwa 10^4—10^6mal größer als die Viskosität der analog gebauten normalen Flüssigkeit ist. Um so vielemal stärker ist die Behinderung der freien Beweglichkeit eines monomeren Restes durch den Einbau in die Kette gegenüber dem Zustand als freies Flüssigkeitsmolekül[195]).

Aus dem Beispiel ersehen wir gleichzeitig, wie die für die dielektrischen Verluste maßgebende Mikroviskosität durch einfache Fließversuche im allgemeinen gar nicht erfaßt werden kann. Es geht aus dem behandelten Beispiel — deutlicher noch als bei zähen Lösungen[196]) — hervor, wie wichtig die richtige Zuordnung einer Teilviskosi-tät zur betreffenden Relaxation ist.

Dielektrische Messungen gestatten nur Schlüsse auf Richtungswechsel von Flüssigkeits-molekülen oder monomeren Resten. Für Ver-formungen kommen aber auch Mechanismen ins Spiel, bei denen die Translation der Teilchen — also ein Platzwechsel — notwendig ist. Die end-lichen Platzwechselzeiten für derartige Translа-tionen führen zu der beim Fließen des Materials gemessenen Zähigkeit.

Man sieht dies am besten an Hand eines schon historischen Bildes, das Maxwell[197]) beschrieben hat. Er wollte einen Zusammenhang zwischen der Zähigkeit und den elastischen Eigenschaften her-stellen. Wird ein Körper durch eine scherende Kraft beansprucht (Fig. 60), so kann man sich diesen Vorgang gedanklich in Schritte zerlegen.

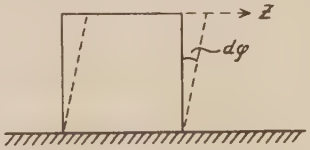


Fig. 60. Scherungsbeanspruchung eines Würfels, Zu-sammenhang zwischen η, ε und τ. Nach W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. B. **42**, 3 (1939).

Eine rasche Verschiebung um den kleinen Winkel $d\varphi$ führt zunächst zu einer elastischen Bean-spruchung. Diese baut sich aber, falls der Körper mechanische Relaxation zeigt, in der folgenden

[191]) F. C. Frank, Trans. Faraday Soc. **32**, 1934 (1936).

[192]) F. H. Müller, Elektrotechn. Z. **59**, H. 43/44 (1938).

[193]) F. H. Müller, Erg. exakt. Naturwiss. **17**, 64 (1938). (Zusammenfassende Darstellung.)

[194]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **77**, 260 (1936).

[195]) Diese zuerst für Kautschukvulkanisat vor-geschlagene Deutung konnte später durch Versuche mit verschiedenen Polyvinyläthern gestützt werden. Die Richtigkeit des Bildes wurde weiterhin durch die erfolgreiche Auswertung von DK-Messungen an hoch-polymeren Lösungen bestätigt, bei denen nicht das Dipolmoment des ganzen Makromoleküls, sondern ebenfalls das Moment des monomeren Restes be-rechnet wurde [vgl. I. Sakurada und S. Lee, Kolloid-Z. **82**, 67 (1938)]. Neuerdings hat W. Holz-müller, Physik. Z. **41**, 499 (1940) und Z. Elektro-chem. **47**, 129 (1941) weitere Betrachtungen zu dieser Frage und die entsprechenden Versuche angestellt.

[196]) Da man z. B. für Gummi überhaupt kein Fließen im Sinne einer zähen Flüssigkeit beobachten kann.

[197]) J. C. Maxwell, Philos. Mag. (IV) **35**, 134 (1867); Philos. Trans. Roy. Soc. London **157**, 49 (1867).

Ruhepause wieder ab. Bei infinitesimalen Schritten bzw. bei kontinuierlicher Führung dieser Verformung ergibt sich eine Beziehung zwischen der Zähigkeit η, dem Elastizitäts- oder Torsionsmodul und der die mechanische Relaxation messenden Abklingzeit λ (μ = Poisson'sche Konstante):

$$\eta = \frac{1}{2(1+\mu)} \varepsilon_0 \lambda \qquad (47)$$

(Der Elastizitätsmodul ε_0 nach einer unendlich raschen Verformung gemessen).

Für unendlich große Abklingzeiten beschreibt das Modell das elastische Verhalten des festen Körpers, für sehr kurze Abklingzeiten das der Flüssigkeit. In beiden Fällen muß man dem Elastizitätsmodul ε_0 etwa die gleiche Größe zuschreiben; denn er beruht auf den gleichen molekularen Kräften. Gegenüber einer unendlich raschen mechanischen Beanspruchung würde sich also die Flüssigkeit genau so starr wie ein fester Körper verhalten. Diese Vorstellung Maxwell's paßt durchaus zu dem modernen Bild, das man sich heute von einer Flüssigkeit macht. In ihr herrschen praktisch die gleichen Wechselwirkungen wie im festen Körper, nur mit dem Unterschied, daß bei mechanischer Beanspruchung die elastischen Spannungen durch Platzwechselreaktionen in außerordentlich kurzer Zeit abgebaut werden. Würde dies unendlich schnell geschehen, so gäbe es keine Viskosität. Die Flüssigkeit wäre ideal[198]).

So ist das alte Bild von Maxwell die Grundlage der heute wohl allgemein anerkannten Theorie der Viskosität von Eyring und Ewell geworden. Die beiden Verfasser haben die rein phänomenologischen Betrachtungen Maxwell's insofern ergänzt, als sie die elastischen Spannungen auf die zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte und die Relaxationszeit auf Platzwechselgeschwindigkeiten zurückführen. Sie können dann dieselben Gleichungen wie für die Reaktionsgeschwindigkeiten anwenden. Der Platzwechsel von zwei benachbarten Teilchen wird als Übergang eines Partikels aus einer Potentialmulde in eine andere angesehen. Die Wahrscheinlichkeit des Überganges läßt sich bei Annahmen über Höhe und Breite des Potentialberges errechnen. Man erhält damit ein Maß für die thermische Fluktuation in der Flüssigkeit oder dem halbfesten Körper. Eine scherende Kraft bedingt eine Änderung der Potentialmulden derartig, daß allein Platzwechsel, die eine bestehende elastische Spannung abbauen, häufiger als die entgegengesetzten stattfinden (Fig. 61). Damit ist die Zähigkeit auf molekulare Austauschvorgänge und auf die zwischenmolekularen Kräfte zurückgeführt.

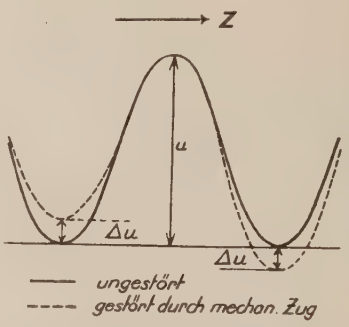


Fig. 61. Potentialmulden für molekulare Platzwechsel und ihre Änderung durch äußeren Zug (Z). Nach R. H. Ewell, loc. cit.

Das Bild Maxwell's ist aber noch in anderer Richtung erweiterungsfähig. Es ergibt die Möglichkeit zum Verständnis auch komplizierterer Fließerscheinungen, wie sie bei hochpolymerem Material im Bereich des plastisch-elastischen Verhaltens auftreten. Diese Erweiterung wurde — wohl erstmalig — von Kuhn[199]) ausführlich diskutiert[200]). Er ordnet einem Material nicht eine, sondern ein ganzes Spektrum von Relaxationszeiten samt den zugehörigen Teilelastizitätsmoduln, meist in der Form von Relaxationszeitgruppen, zu[201]). Mit dieser Annahme konnte er zeigen, daß auch sehr verwickelte Fließerscheinungen, einschließlich des Verhaltens hochelastischer Materie, in ihrem zeitlichen Verhalten darstellbar werden.

Eine wichtige Folgerung aus den Kuhn'schen Betrachtungen ist, daß ein und derselbe Zusammenhaltsmechanismus je nach der Verformungsgeschwindigkeit als elastisch oder viskos wirken kann. Ist die Verformungszeit klein gegen die Relaxationszeit, so wirkt er als elastische Rück-

[198]) Setzt man in (47) Zahlen ein, z. B.

$$\varepsilon_0 = 9 \cdot 10^{10} \frac{\text{Dyn}}{\text{qcm}}, \quad \eta = 0{,}01 \text{ Poison}, \quad \mu = 0{,}3$$

(Wasser), so folgt für die Relaxationszeit λ ein Wert von $0{,}3 \cdot 10^{-12}$ sec. Dieser entspricht einer Platzwechselhäufigkeit $\nu = 3 \cdot 10^{12}$ pro sec, eine Zahl, die durchaus zum dielektrischen Verhalten und auch zum Diffusionskoeffizienten, z. B. der Eigendiffusion, paßt.

[199]) W. Kuhn, loc. cit. Kritische Bemerkungen hierzu von A. Smekal, Z. physik. Chem., Abt. B. 44, 286 (1939), Andeutungen schon in der Arbeit von Ewell, Appl. Phys. loc. cit.

[200]) Wenngleich sie in gewisser Weise auch schon in anderen Arbeiten ausgesprochen wurde.

[201]) W. Holzmüller und E. Jenckel [Z. physik. Chem., Abt. A. 186, 359 (1940)] haben kürzlich durch Analyse von Verformungsvorgängen an Polystyrolen usw. derartige Spektren mit wenigstens drei Relaxationszeiten empirisch ermittelt.

lkraft, ist sie groß, als viskoser Widerstand. mit eröffnet sich eine prinzipielle Möglichkeit Bestimmung von Relaxationsspektren: Man nspruche das Material mit mechanischen nwingungen von verschiedener Frequenz und sse z. B. die Dämpfung oder die Wärmeentklung pro Periode und den Elastizitätsmodul. ese Größen müssen sich beim Durchschreiten er charakteristischen Relaxationsfrequenz in timmter Weise ändern. Die Formeln dafür nn man analog zu den für die Ultraschallsorption abgeleiteten fast unmittelbar anreiben[202, 203])

$$E^* = \varepsilon_0 \left[\frac{1 + \omega^2\tau^2(1+\xi)}{1+\omega^2\tau^2} + i \frac{\omega\tau\xi}{1+\omega^2\tau^2} \right] \quad [202, 203]) \qquad (43)$$

ist ein komplexer Elastizitätsmodul. Sein alteil stellt den für die Frequenz ω gültigen stizitätsmodul dar, sein Imaginärteil ist ein ß für die Hystereseverluste. τ bedeutet die laxationszeit und ξ ist eine dimensionslose öße, die vom Verhältnis der äußeren zu der eren Verformungsenergie abhängt. Diese Forl stellt damit gleichsam die Frequenzabhängigt der elastischen Hysterese dar[204]).

Im Zusammenhang mit dem Hauptthema ser Arbeit interessiert, inwieweit sich den zelnen Teilmoduln bzw. Relaxationszeiten bemmte molekulare Mechanismen zuordnen sen. Auch diese Frage wurde schon von uhn angeschnitten, doch gestatten die hier gebenen Betrachtungen in den Fällen, in nen die Teilelastizität den bei der Deformation tstehenden Ordnungszuständen zuzuschreiben d, weitere Einzelheiten hinzuzufügen.

Vor allem müssen zwei Komplikationen becksichtigt werden[205]): Die eine besteht in der Tatsache, daß ein Teil der elastischen Vorgänge, nämlich diejenigen, die auf Ordnungseffekten beruhen, verschieden verlaufen, je nachdem der betreffende Prozeß adiabatisch oder isotherm geführt wird. Die zweite ist das schon einmal erwähnte Quasifließen.

Die beim festen Körper oder bei niedermolekularen Flüssigkeiten beanspruchten Elastizitätsmechanismen sind fast ausschließlich energetischer Natur. Sie sind dadurch ausgezeichnet, daß der zugehörige Teilmodul hoch ist und kaum von der Temperatur abhängt, nämlich ebensowenig wie die zwischenmolekularen Kräfte selbst[206]). Die Relaxationszeit dagegen kann alle Werte haben. Sie ist groß bei zähen, klein bei niedrig viskosen Stoffen. Anders liegt der Fall, wenn hochelastische Rückstellkräfte ins Spiel kommen. Diese beruhen ja auf einer Änderung der Entropie. Die Teilmoduln sind relativ klein — sie hängen z. B. vom Grade der V filzung oder Vernetzung ab — und sie besitzen, wie wir sahen, eine sehr starke Temperaturabhängigkeit. Weil es sich um Entropieeffekte handelt, so laufen Deformationen ganz verschiedenartig, je nachdem der betreffende Prozeß adiabatisch, isotherm oder irgendwie anders geführt wird. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie beim Gas, und man kann sogar Kreisprozesse — wie sie etwa bei der elastischen Hysterese notwendig sind — so einrichten, daß dabei Wärme in Arbeit übergeht (Wiegand'sches Pendel)[207]).

Nur die adiabatischen Vorgänge sind für alle Frequenzen bzw. Verformungsgeschwindigkeiten praktisch realisierbar, da die meist schlechte Wärmeleitung bei schnelleren Verformungen eine isotherme Prozeßführung unmöglich macht. Da die Verhältnisse somit ähnlich wie bei der Schallleitung liegen, konnten auch für die elastische Hysterese die Formeln der Schalldispersion übertragen werden.

Bei adiabatischem Ausziehen einer hochelastischen Substanz entsteht Wärme, die beim Entspannen gerade wieder verschwindet. Dadurch wird die rücktreibende Kraft, der Teilmodul für adiabatische Prozesse, scheinbar geändert, meist vergrößert. Andererseits führt die erhöhte Temperatur auch zu höheren Platzwechselzahlen. Damit wird außerdem die dazugehörige Relaxa-

[202]) Bekanntlich hat man eine Dispersion der traschallgeschwindigkeit bisher nur in wenigen llen sicher nachweisen können. Die Bearbeitung s Gebietes hochpolymerer Stoffe kann, insbesondere hochpolymeren Lösungen, durchaus zu Überschungen führen, zumal für verschiedene Mechanisn die Relaxationszeiten gerade im gut meßbaren biet liegen.

[203]) H. O. Kneser, Z. techn. Phys. **19**, 486 (938).

[204]) An dieser Stelle sei auch auf die Rechnungen n Bennewitz und Rötger über den plastischstischen Zustand hingewiesen, denen letzten Endes nz ähnliche Überlegungen wie die Kuhn-Maxll'schen zugrunde liegen. Dabei sind sie von änomenologischer Seite angepackt und mathemach soweit durchgeführt, daß ein quantitativer Verich mit entsprechenden Versuchen exakte Werte r Teilelastizitäten und Relaxationszeiten zu bemmen gestattet, die man dann molekular deuten nn [K. Bennewitz, H. Rötger, Physik. Z. **40**, 6 (1939)].

[205]) Diese scheinen mir sowohl in der Fassung der Kuhn-Maxwell'schen wie auch der Bennewitz-Rötger'schen Arbeiten noch nicht enthalten zu sein.

[206]) Das ist allerdings für verschiedene molekulare Kräfte unterschiedlich. Zusammenstellung bei G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur (Stuttgart 1937).

[207]) W. B. Wiegand, Trans. Inst. Rubber Ind. **1**, 141 (1925).

tionszeit vermindert. Beide Auswirkungen sind nicht unbedeutend; denn die kalorischen Effekte sind groß, und die Platzwechselzahlen hängen exponentiell von der Temperatur ab. Adiabatische Versuche ergeben also vergrößerte Teilmoduln und verkleinerte Relaxationszeiten für alle Mechanismen, die auf einer Entropieänderung beruhen.

Praktisch werden sich die ebenerwähnten Verhältnisse vor allem bei Versuchen über elastische Hysterese auswirken. Sie kommen aber auch bei sehr schnellen Entspannungen in Frage. Die im ersten Teil des Kapitels behandelten Schrumpfungsvorgänge an Polystyrol sind dagegen als isotherme Prozesse aufzufassen.

Eine weitere Besonderheit wird durch die Eigenschaft des Quasifließens bedingt. Wie wir schon sahen, bedeutet sie, daß für höhere Zugspannungen die Viskosität sinkt. In die Ausdrucksweise der Eyring-Ewell'schen Theorie übertragen heißt dies, die Zahl der Platzwechsel steigt nicht proportional mit der scherenden Spannung, sondern schneller an. Einesteils sind die beim Austausch zu überwindenden Potentialschwellen nicht alle von gleicher Form und gleicher Höhe, so daß die niedrigen Schwellen bei genügend großen Spannungen wegfallen (Fig. 62)[208]). Andererseits sind in den Formeln

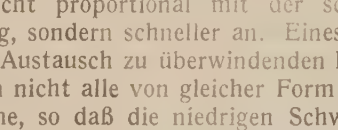


Fig. 62. Änderung der Potentialkuhlen durch äußere Zugbeanspruchung, insbesondere Fortfall flacher Mulden (Pfeil). Unten: normal, oben: mit äußerem Zug.

des Zwei-Kuhlenproblems nur solange die Übergangswahrscheinlichkeiten der ersten Potenz der Störung proportional, als diese klein gegen die Höhe der Schwelle sind. Wird die Scherungsenergie vergleichbar mit der des Energieberges, so treten Abweichungen auf.

Beide Abweichungen sind für eine gewöhnliche Flüssigkeit unmerkbar klein. Die statistische Platzwechselzahl, entsprechend der mittleren thermischen Anregung, ist so hoch, daß auch die bei den schnellsten durchführbaren Verformungen speicherbare Energieänderung stets klein gegen die Potentialberge bleibt. Erst im zähflüssigen und plastischen Zustand können diese Effekte in Erscheinung treten. Beispielsweise werden in einem losen Netzwerk oder Filz durch die teilweise Parallelisierung der Ketten besonders Platzwechsel in der Fließrichtung erleichtert.

Auch das Quasifließen bedingt eine Änderung des betreffenden Teilmoduls, diesmal eine Verkleinerung, die von der Abnahme des wirksamen Vernetzungsgrades herrührt. Die zugehörige Relaxationszeit verkleinert sich ebenfalls, da die Zahl der Platzwechsel mit steigender Spannung zunimmt. Beim mechanischen Kreisprozesse führt das Quasifließen zu einer Amplitudenabhängigkeit[209]). Die formelmäßige Abschätzung aller dieser Effekte ist noch nicht möglich.

e) Molekulares Bild des Schrumpfungsmechanismus, Einfriervorgang.

Zum Abschluß dieser Überlegungen über Relaxation mögen die oben mitgeteilten Schrumpfversuche im einzelnen diskutiert werden. Es wäre infolge der großen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen ohnehin unmöglich, das plastisch-elastische Verhalten der Netz- und Filzstrukturen allgemein zu behandeln[210]).

Das Relaxationsspektrum des Polystyrols im hochelastischen Gebiet ähnelt dem des Kautschuks. Es sind deutlich zwei verschiedene Relaxationszeitgruppen vorhanden, eine verhältnismäßig kurzzeitige, die der Mikro-Brown'schen Bewegung zukommt, und eine langzeitige — in der Nähe des Erweichungspunktes sogar unendliche — die der Makro-Brown'schen Bewegung zugeordnet ist. Die entsprechenden Mechanismen sind einerseits die Bewegungen der monomeren Reste bzw. die von Kettenstücken von zwei bis drei Gliedern und andererseits die Bewegung der Gesamtmoleküle gegeneinander bzw. deren Abgleiten, d. h. die der gesamten Filzstruktur. Die ersteren beruhen wesentlich auf potentieller Energie, die letzteren auf Entropieänderungen. Die zugehörigen Teilelastizitätsmoduln lassen sich abschätzen. Sie sind für die Mikro-Brown'sche Bewegung von der gleichen Größenordnung wie

[208]) Bei höheren Verformungsgeschwindigkeiten nehmen also auch monomere Reste am Platzwechsel teil, die bisher relativ zueinander festlagen, d. h. die Zahl der Verhakungspunkte nimmt ab.

[209]) Die kalorischen Effekte dagegen tun dies nicht.

[210]) Es sei nur erwähnt, daß sich z. B. auf Grund der entwickelten Zusammenhänge von Netzaufbau und Platzwechsel die Bedingungen für ideale Kautschukelastizität aufstellen lassen und daß man ohne weiteres die Gründe für die Unzulänglichkeit früherer künstlicher Kautschuksorten angeben kann. Besonderheiten, wie das Totwalzen des Rohkautschuks, die Kalandereffekte, das Erinnerungsvermögen, das Barusphänomen [siehe darüber bei K. Memmler, Handbuch der Kautschukwissenschaft (Leipzig 1930) und R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, loc. cit.] lassen sich ebensogut verstehen.

für das feste Polystyrol ($\varepsilon = 3 \cdot 10^{10}$ dyn/qcm), für die Makro-Brown'sche Bewegung dagegen entsprechen sie den als innere Spannung gemessenen Werten. Die Relaxationszeiten dagegen kann man nur jeweils für eine bestimmte Temperatur angeben; denn das Spektrum ändert sich mit dieser sehr stark. Gerade diese Änderung gibt die Erklärung sowohl für das Einfrieren bei tiefen Temperaturen als auch für die beginnende mechanische Relaxation im eingespannten Zustand bei höheren. Die Tatsache, daß erst oberhalb 100° C eine merkliche Desorientierung der Moleküle bei eingespanntem gerecktem Polystyrol zu beobachten ist, bedeutet, daß bis zu dieser Temperatur die Makro-Brown'sche Bewegung im wesentlichen gehemmt bleibt.

Die Mikro-Brown'sche Bewegung ist schon oberhalb des Erweichungspunktes, also von etwa 75—80°, möglich. Beim Schrumpfvorgang wirken die Zusammenhaltsmechanismen der Makro-Brown'schen Bewegung als treibende Kraft, die der Mikro-Brown'schen als Reibung. Je größer die Platzwechselzahl, um so kleiner ist die innere Reibung. Die Platzwechselzahl steigt im allgemeinen exponentiell mit T, d. h. $\sim e^{-1/T}$. So sollte auch der innere Reibungskoeffizient und unter gewissen Einschränkungen die früher definierte Relaxationszeit τ der Schrumpfung proportional $e^{-1/T}$ verlaufen. Wie schon Fig. 57 erkennen ließ, ist diese Beziehung im entsprechenden Temperaturbereich ungefähr erfüllt[211]). In der Nähe des Einfrierpunktes aber steigt η viel stärker mit fallender Temperatur an. Wie kann man das verstehen?

Solange die mittlere thermische Anregung genügend groß ist, wird in jedem Augenblick ein wesentlicher Bruchteil der monomeren Reste am Platzwechsel beteiligt sein. Ein Nachgeben gegenüber äußeren oder inneren Spannungen kann jederzeit stattfinden, und zwar proportional dem Exponentialgesetz. Sinkt aber die Anregung der thermischen Bewegung unter eine gewisse, übrigens nicht scharf definierte Grenze, so finden zwar weiterhin Platzwechsel der monomeren Reste gemäß dem Exponentialgesetz statt. Diese vereinzelten Platzwechsel können aber nicht mehr zu einer Schrumpfung führen, denn in der Zeit, in der zwei Reste den Platz tauschen, wirkt die Umgebung als starres Gerüst und verhindert das Schrumpfen. Eine Entreckung ist dann nur noch möglich, wenn sich in einem engen Bereich zufällig Platzwechsel häufen. Dann kann dieser Bereich der inneren Spannung nachgeben, sich d orientieren. Etwas später findet dies vielleicht für den Nachbarbereich statt usw. Je tiefer die peratur, um so seltener wird eine gleichzeitige regung von etwa n monomeren Resten vorkommen. Die Wahrscheinlichkeit der gleichzeitigen Anregung eines Bereiches von n Resten ist proportional zu $e^{-\frac{nu}{kT}}$, so daß die Möglichkeit der Schrumpfung unterhalb der kritischen Temperaturgrenze sehr rasch abnimmt, um bald ganz zu Null zu werden. Dieser Vorgang entspricht dem Einfrieren

Jenckel[212]) hat, unabhängig von dieser zuerst für die Schrumpfung des Styroflexes speziell entwickelten Vorstellung[212a]), ähnliche Überlegungen für Gläser angestellt und auf Hochpolymere angewendet. Er nennt die stützende Wirkung der Umgebung bei vereinzelten Platzwechseln molekulare Käfigwirkung[213]).

Bei höheren Temperaturen — oberhalb 100° — wird umgekehrt die Bewegungsfähigkeit der ganzen Kettenteile so intensiv, daß schließlich die Moleküle aneinander abgleiten können. Die Zahl der noch haltenden Haftpunkte wird zu selten, um eine Desorientierung durch Entschlaufung zu verhindern.

Man kann für diese mechanische Relaxation eine ganz ähnliche Überlegung wie für den Einfriervorgang durchführen: Das Abgleiten der Kettenmoleküle oder Molekülstücke voneinander kann dann stattfinden, wenn nahezu alle beteiligten monomeren Reste gleichzeitig thermisch angeregt sind. Doch ist es erforderlich, daß nicht nur die Reste des betrachteten Kettenstückes, sondern auch ihre unmittelbare Umgebung, in die es eingebettet ist, angeregt ist. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist wiederum proportional einem Ausdruck $e^{-N\frac{u}{kT}}$, in dem aber die Zahl N sehr viel größer als die früher mit n bezeichnete ist. So wird dieser Ausdruck erst für eine höhere Temperatur genügend groß, um Relaxation eintreten zu lassen. Das Verhältnis N zu n könnte man aus den beiden Grenztemperaturen abschätzen.

Von anderen Gesichtspunkten ausgehend hat Frenkel vorgeschlagen, die mechanische Re-

[211]) Die Kurve $\tau \longleftrightarrow e^{-1/T}$ ist im vorliegenden Falle der Kurve $\tau \longleftrightarrow T$ fast gleich.

[212]) E. Jenckel, Z. physik. Chem., Abt. A. **184**, 309 (1939).

[212a]) Das Bild der molekularen Stützwirkung wurde im Nov. 1938 in internen, bis 1940 nicht zur Veröffentlichung freigegebenen Arbeiten [F. H. Müller, Wiss. Veröff. Siemens-Werke **14**, 110 (1940)] niedergelegt.

[213]) In neuerer Zeit hat Überreiter in Weiterentwicklung dieser Vorstellung den Begriff der Flüssigkeit mit fixierter Struktur geprägt [K. Überreiter, Z. physik. Chem., Abt. B. **45**, 361 (1940) und **46**, 157 (1940)].

laxation als eine Art innere Diffusion aufzufassen. Die Molekülenden stehen unter einem treibenden Druck, der mit ihrem Abstand vom Schwerpunkt des Moleküls wächst. Er ist also im Falle einer gestreckten Kette besonders groß. In Anlehnung an diese Auffassung sei folgende Abschätzung vorgenommen: Für den Diffusionskoeffizienten D gilt allgemein die Formel

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a}, \tag{48}$$

wobei $6\pi\eta a$ der Koeffizient der Stokes'schen Reibung im Gesetz $R = \alpha \cdot v$ ist und demgemäß die Dimension Kraft/Geschwindigkeit hat. Setzt man an Stelle dieses Stokes'schen Reibungskoeffizienten α den Quotienten aus der treibenden Kraft F und der Entreckungsgeschwindigkeit v (gemeint ist hier die mittlere Geschwindigkeit eines monomeren Restes bei der Entreckung), so gilt

$$D = \frac{kT}{F} v. \tag{49}$$

F kann pro Molekül gerechnet durch den Elastizitätsmodul ausgedrückt werden. Mit Berücksichtigung der Formel (29) gilt

$$F = \frac{Z_i}{n^{3/3}} = \frac{1}{5} \cdot n^{1/3} kT a_1 \cdot \Delta l/l. \tag{50}$$

Die Entreckungsgeschwindigkeit ist ebenfalls abschätzbar, nämlich aus dem Schrumpfungszeitdiagramm unter Zuhilfenahme des molekularen Bildes. (In erster Näherung wird sie proportional zur relativen Verlängerung: $v = b \cdot \Delta l/l$.) Somit ergibt sich für die Diffusionskoeffizienten schließlich die Formel

$$D = \frac{5\,b}{n^{1/3} a_1}. \tag{51}$$

Aus ihr erhält man unter Einsetzung der Zahlen $n = 6{,}35 \cdot 10^{21}/\mathrm{cm}^3$ $b = 10 \cdot 10^{-8}$ cm/h (für 110° aus Fig. 58) und $a_1 = 0{,}2$ den Wert

$$D = 1{,}5 \cdot 10^{-13} \text{ qcm/h}.$$

Vergleichsweise ergibt sich für die Diffusion von Helium und Xenon (Durchmesser = 2,0 Å bzw. 3,5 Å) ein Diffusionskoeffizient $D = 5 \cdot 10^{-4}$ bzw. $4 \cdot 10^{-8}$ qcm/h[214]). Auch die translatorische Beweglichkeit wird also um etwa den Faktor 10^6 gegenüber der eines Einzelmoleküls verringert, ähnlich wie es aus dielektrischen Messungen für die Rotationsdiffusion gefolgert werden muß[214a]).

Die vorstehenden Überlegungen zeigen, daß offenbar Beziehungen zwischen den Relaxationszeiten der Zusammenhaltsmechanismen für die Mikro-Brown'sche und die Makro-Brown'sche Bewegung bestehen. Es hängt die Makro-Brown'sche Bewegung von der Größe der beweglichen Kettenlängen ab, also vom Vernetzungsgrad, vom mittleren Polymerisationsgrad, von der polymer-homologen Verteilung. Es existiert auch keineswegs ein definierter Wert der Relaxationszeit der Makro-Brown'schen Bewegung, sondern es gibt deren so viele verschiedene und mit einer solchen Häufigkeit, als Maschengrößen vorhanden sind. Ändert sich der Verhakungsgrad sehr stark wie bei einem Filz, dann wird auch das mechanische Spektrum sehr temperaturabhängig. Zieht man beispielsweise mit gegebener Geschwindigkeit ein Stück Polystyrol bei 100°, also dicht über dem Erweichungspunkt, aus, so zeigt es — bei gleicher relativer Dehnung — eine wesentlich höhere Doppelbrechung als ein bei 150° ebenso behandeltes Stück. Bei der tieferen Temperatur besteht eine stärkere Verhakung des Filzes, bei der für gleiches $\Delta l/l$ höhere Ordnungszustände erreicht werden als bei großen Maschen. Gemäß dem eben entwickelten Bild können wir dies auch so interpretieren, daß bei der tieferen Temperatur die Zahl n, die die Größe des gleichzeitig angeregten Bereiches kennzeichnet, viel kleiner ist als bei 150° [215]).

Bei diesen Reckungsversuchen wurde noch eine weitere Besonderheit beobachtet. Während das bei tieferer Temperatur gereckte Material vollkommen auf seine ursprüngliche Länge schrumpft, behält das bei 150° gereckte eine gewisse bleibende Dehnung. Doch ist diese unverhältnismäßig gering. Wurde z. B. beide Male bis zum gleichen mittleren Ordnungszustand, gemessen durch die Doppelbrechung $\Delta r = 3 \cdot 10^{-3}$, gedehnt, so beträgt die notwendige Reckung für 100° 20 Proz., für 150° dagegen 70 Proz., also das Dreieinhalbfache. Bei der Schrumpfung kehrt aber auch die zweite Probe bis auf 3 Proz. zur ursprünglichen Länge zurück. Diese Beobachtung zeigt wiederum, daß nicht ein einziger Zusammenhaltsmechanismus, sondern ein ganzes Spektrum wirksam sein muß, derart, daß selbst bei 150° noch Relaxationszeiten bestehen, die groß gegen die Versuchszeit von einigen Minuten sind[216]).

---

[214]) F. H. Müller, Physik. Z. **42**, 48 (1941).
[214a]) Vgl. S. 315.

[215]) Vgl. hierzu S. 319ff. Wie stark bei höheren Temperaturen ein Abgleiten mitspielt, zeigt sich darin, daß durch Reckungen, die bei 100° C ausgeführt wurden, leicht Doppelbrechungswerte der Größe $\Delta r = 40$—$50 \cdot 10^{-3}$ erreicht werden konnten.

[216]) Diese Versuche zeigen übrigens, daß neue Erkenntnisse über den inneren Mechanismus bei Deformationen nicht durch reine Deformationsversuche gewonnen werden können, sondern nur unter Zuhilfenahme anderer Messungen, z. B. der Doppelbrechung.

Experimentell ergab sich, daß die freie Schrumpfung nur in dem gekrümmten Teil der Kurve des Quasifließens (Fig. 55) stattfindet. Diese Frage hängt eng mit der nach der Reversibilität von Reck- und Schrumpfvorgang zusammen. Wenn wir bei einer relativ hohen Temperatur das Polystyrol dehnen, so tritt zunächst eine gewisse Orientierung der Ketten ein. Schließlich wird ein Zustand erreicht, bei dem die weitere Dehnung keine höhere Orientierung erzeugt[217, 218]). Dieser Zustand wird bei um so geringerem Orientierungsgrade erreicht, je höher die Temperatur ist, d. h. je kleiner die mittlere Relaxationszeit der Makro-Brown'schen Bewegung ist. Von dieser Zugspannung ab gilt in den $\frac{d\mathfrak{v}}{dx}$ — Z-Diagrammen der lineare Teil. Die innere Gegenspannung entspricht aber nur dem Ordnungszustand. Hört die äußere Kraft auf, so tritt diese innere Spannung in Erscheinung. Sie muß jedoch vom ersten Augenblick an proportional der Verkürzung abnehmen, so daß erstens die Entreckung nur dem gekrümmten Teil des $\frac{d\mathfrak{v}}{dx}$ — Z-Diagrammes entspricht und zweitens die Schrumpfung im allgemeinen geringer als die vorherige Reckung ausfällt. Man hat es letzten Endes auch hier wieder mit der Tatsache zu tun, daß jeder Zusammenhaltsmechanismus elastisch oder viskos wirken kann. Mit abnehmendem inneren Zug entstehen dauernd neue Haftpunkte, neue Zusammenhaltsmechanismen von geringer Relaxationszeit, die im weiteren als viskoser Widerstand wirken.

Die genaue Kenntnis der $\frac{d\mathfrak{v}}{dx}$ — Z-Diagramme würde demnach gestatten, den für jede Temperatur maximal erreichbaren Ausrichtungsgrad abzulesen und den irreversiblen Anteil einer vorgenommenen Reckung vorauszubestimmen[219]).

f) Ausblick.

In molekularen Filz- oder Netzstrukturen kann man durch Deformationen Ordnungszustände erzeugen. Diese sind unter Umständen zeitlich unveränderlich. Jeder Kettenteil behält die ihm bei der Deformation zugeteilte Lage bei. Derartige eingefrorene Zustände liegen etwa in warmgedehnten Polystyrolstücken vor. In anderen Fällen aber, z. B. in einer gestreckten Kautschukprobe, sind diese Ordnungszustände nur im zeitlichen Mittel definiert. Das einzelne Kettenstück kann dauernd seine Richtung und in gewissem Umfange auch seinen Ort ändern. Die Verhältnisse gleichen also mehr denen in einer Flüssigkeit als denen in einem festen Körper (Flüssigkeit mit fixierter Struktur). Die Intensität der Fluktuation, das heißt die Platzwechselhäufigkeit in einem solchen Stoff ist von der Temperatur und von der Stärke der zwischenmolekularen Kräfte abhängig. Daneben spielt für die Breite des Temperaturintervalles sowie für die Art der Auswirkung — d. h. mehr elastisches oder mehr plastisch-elastisches Verhalten — der Aufbau des Netzes bzw. die Molekülgrößenverteilung in hochpolymerem Filz eine Rolle.

Die Intensität der Platzwechselvorgänge begrenzt die Geschwindigkeit, mit der sich ein System beim Deformieren in den neuen Gleichgewichtszustand einstellt. Da sie im Übergangsgebiet von flüssig-plastisch bzw. flüssig-hochelastisch zu amorph-fest bzw. geordnet-fest gering ist, werden die Einstellzeiten für die Gleichgewichte oft sehr lang. So kommt es, daß man in den meisten Fällen bei Beobachtung in diesem Gebiet nur thermodynamische Ungleichgewichte erfaßt, und daß man solche auch leicht zeitlich stabil einfrieren lassen kann (siehe oben: gerecktes Polystyrol).

Der Aufbau des Netzes bzw. Filzes, die Art und Zahl der vorhandenen Haftpunkte bedingen den aus einer gegebenen Verformung resultierenden Ordnungszustand. Wie wir im Lauf der Diskussion der Beobachtungen sahen, ändert sich die wirksame Vernetzung oder Verhakung mit der Temperatur, der Verformungsgeschwindigkeit und der relativen Verlängerung, unter Umständen in weiten Grenzen. Daraus folgt, daß die für gleiche Deformation erzeugten Ordnungen nicht unabhängig von dem Wege ihrer Erzeugung sein können. Es geht die Vorgeschichte in den erreichten Zustand ein.

Dies wäre, wenigstens für die Netze, nicht der Fall, wenn die Einstellung des einer jeden Deformation entsprechenden thermodynamischen Gleichgewichtes unendlich rasch erfolgen würde. Dann gehörte zu jeder Deformation eindeutig ein bestimmter Ordnungszustand. Will man die durch die endliche Einstellung der Gleichgewichte bedingten komplizierteren Zusammenhänge übersehen, so ist also vor allem eine Kenntnis der den einzelnen Zusammenhaltsmechanismen zugehöri-

[217]) Reckung und Schrumpfung sind also bei höheren Temperaturen nicht ohne weiteres vollkommen reversible Prozesse.

[218]) Es ist dies genau analog zu verstehen, wie das Zustandekommen der Sättigung der Doppelbrechung bei Strömung in Abhängigkeit von der Scherungsgeschwindigkeit.

[219]) Es sei erwähnt, daß durch die Polydispersität auch hier eine gewisse Verschmierung eintritt, genau wie für das Relaxationsspektrum.

gen Relaxationszeiten notwendig. Damit ist die Wichtigkeit der zeitlichen Analyse der Vorgänge für das Verhalten von molekularen Filz- und Netzstrukturen hinreichend gekennzeichnet.

Man kann diese Forderung durch die Untersuchung des mechanischen Relaxationsspektrums erfüllen. Man erhält so die Möglichkeit zur phänomenologischen Behandlung der Deformationsvorgänge. Derartige Untersuchungen gibt es heute schon eine ganze Reihe, und man sollte nunmehr annehmen, alles Wesentliche zu wissen. Jedoch ist mit solchen Analysen noch nicht das letzte Verständnis der hochpolymeren Strukturen gewonnen. Es bleibt als Ziel, die gemessenen Relaxationszeiten in Zusammenhang mit anderen charakteristischen und meßbaren Größen zu setzen, in Beziehung zu Platzwechselhäufigkeiten, zu Diffusionskoeffizienten, zu thermischen Anregungswahrscheinlichkeiten ganzer Bereiche; ganz analog wie für die Dipolrelaxation Zusammenhänge zwischen Relaxationszeit, Zähigkeit und Molekülgröße aufgestellt wurden. Erst die Lösung dieser bisher noch kaum begonnenen Aufgabe kann zum vollen Verständnis der Ordnungsvorgänge bei der Deformation molekularer Filz- und Netzstrukturen führen.

Zusammenfassung.

Der zweite Teil der Arbeit bringt auf der Grundlage allgemeiner Betrachtungen die quantitative Formulierungsmöglichkeit für die Raumrichtungsverteilungsfunktion f in Abhängigkeit von der Verformung und von verschiedenen anderen Parametern.

Der letzte Abschnitt ist den besonderen Eigenarten derartiger hochpolymerer Stoffe gewidmet, die durch Relaxationseffekte, also Einstellungseffekte bei mechanischen Deformationen verursacht werden. Auch hier führt die entwickelte Vorstellung über die von W. Kuhn und anderen mitgeteilten Überlegungen hinaus, und es ergeben sich mannigfache Zusammenhänge mit anderen Erscheinungen, z. B. mit Diffusionsvorgängen.

Der Einfriervorgang kann experimentell und molekulartheoretisch gedeutet werden. Allerdings ist dieses letzte Kapitel zunächst noch mehr oder weniger nur als Ausblick auf die zu erwartenden Möglichkeiten zu werten, die sich durch Anwendungen dieser neuartigen Betrachtungsweise auf diese Vorgänge ergeben.

* * *

Den Herren Professoren Dr. G. Hoffmann und Dr. Wo. Ostwald möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität bei organischen Hochpolymeren.

Von M. Takei und H. Erbring (Leipzig).

(Eingegangen am 31. März 1941)

1. Bei Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln wurde von den Verfassern[1]) festgestellt, daß für Lösungsmittel, in denen Azetylzellulose einen Bredée—de Booys'schen Gestrecktheitsfaktor größer als 3 aufwies, die Ergebnisse bei Anwendung der 8. Potenzformel von Philippoff—Heß nicht befriedigend wiedergegeben werden. $[\eta]$ stellte in diesem Falle keine Konstante dar, sondern zeigte einen Gang mit der Konzentration. Dies traf z. B. zu für Dichloressigsäure, Anilin und Essigsäureanhydrid. Als wahrscheinliche Ursache für die Abweichung von der genannten Formel wurde — entsprechend der höheren viskosimetrischen Gestrecktheit der Azetylzellulose in diesen Lösungsmitteln — der Einfluß der Teilchengestalt angenommen. Für Lösungsmittel, in denen Azetylzellulose dagegen einen Gestrecktheitsfaktor kleiner als 3 aufwies, stellte $[\eta]$ eine konzentrationsunabhängige Konstante dar.

Um die 8. Potenzformel auch für die Lösungsmittel mit Erfolg anwenden zu können, bei denen sie bisher versagte, wurde von den Verfassern eine Korrektionsformel vorgeschlagen, die die Philippoff—Heß'sche Gleichung auf eine breitere Grundlage stellt und sie damit allgemeiner anwendbar macht.

Sie lautet:

$$\left.\begin{aligned} \eta_{rel} &= \left(1 + \frac{[\eta]'}{8}\, c\right)^8 \\ \frac{1}{[\eta]'} &= a\,c + \frac{1}{k} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

a kann hierbei als ein Maß der Gestrecktheit der Teilchen angesehen werden. k ist ähnlich der

[1]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. 95, 207 (1941).

ilippoff—Heß'schen „charakteristischen skositätskonstante" eine Materialkonstante. r $a = 0$ geht die Gleichung in die einfache Potenzformel über.

2. Im folgenden wird gezeigt, daß die Gleiung (1) auch für andere Beispiele als Azetylllulose gut anwendbar ist, bei denen die 8. Poenzformel allein bisher versagte.

So führen z. B. Heß und Philippoff[2]) bst an, daß die von ihnen durchgeführten Mesngen an Cellit in Eisessig zu Abweichungen n der 8. Potenzformel führen, ebenso wie dies sere eigenen Messungen an Azetylzellulose in ssigsäureanhydrid taten. Die Konzentrationshängigkeit der Viskosität der von den genannten rschern untersuchten Cellitfraktion C 3 konnte ch nicht durch eine der sonstigen vorgeschlanen Viskositätsgleichungen befriedigend wiergegeben werden. Bei Anwendung der eriterten Gleichung (1) werden dagegen die nichtnstanten, einen ausgesprochenen Gang aufeisenden $[\eta]'$-Werte in konstante k-Werte überführt (Tabelle I).

abelle I. Cellit C 3 in Eisessig (Heß und hilippoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 664, 1937).

Konz.	η_{rel}	$[\eta]$	k ($a = 0{,}032$)
0,50	2,506	1,95	2,01
1,00	5,24	1,84	1,96
1,50	9,74	1,76	1,93
2,02	17,9	1,72	1,94
2,54	31,4	1,70	1,97
3,18	53,5	1,62	1,94
4,00	104,2	1,58	1,98

3. Ein besonderes Interesse besitzen die heute n Mittelpunkt organischer Kolloide stehenden ynthetischen Hochpolymeren. Während gerade bei diesen Stoffen die 8. Potenzformel oft ersagt, wird sie in der vorgeschlagenen erweiterten Form auch auf solche Fälle gut anwendbar. Der Einfluß der Gestrecktheit auf das Fließverhalten derartiger eindimensionaler langkettiger Fadenmoleküle wirkt daher bei dieser Gruppe von Hochpolymeren besonders überzeugend. Als erstes Beispiel, bei dem die Philippoff—Heßsche Formel unbefriedigende Ergebnisse liefert, ist die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität bei polymeren ω-Hydroxydekansäuren zu nennen. Diese Polymerhomologen sind dargestellt und untersucht worden von Kraemer und von Natta[3]). Eine Zusammenstellung und Auswertung der Ergebnisse ist in Tabelle II gegeben.

Tabelle II. Polymere ω-Hydroxydekansäuren in sym-Tetrachloräthan [E. O. Kraemer und F. J. von Natta, J. physic. chem. 36, 3175 (1932)].

Mol.-Gew.	Konz. (Proz.)	η_{rel}	$[\eta]$ (Philippoff-Heß)	
780	0,2596	1,0449	0,1845	
	0,5174	1,0894	0,1725	
	1,747	1,3583	0,1785	
	3,088	1,7077	0,1785	
	5,158	2,3536	0,1750	
1710	0,1028	1,0245	0,233	
	0,2532	1,0663	0,253	
	1,311	1,3950	0,262	
	2,718	1,9053	0,247	
	4,591	2,7949	0,239	
				(a=0,105)
5670	0,1719	1,1172	0,652	0,66
	0,3399	1,2409	0,636	0,66
	0,8568	1,6425	0,596	0,63
	1,687	2,5843	0,597	0,67
	3,436	5,3302	0,542	0,67
				(a=0,133)
9330	0,0505	1,0495	1,03	1,04
	0,1025	1,1023	1,02	1,04
	0,4264	1,4772	0,94	1,00
	0,8598	2,0759	0,89	1,00
	1,388	3,0036	0,85	1,00
	2,228	4,9055	0,79	1,03
				(a=0,183)
25200	0,01671	1,0452	2,87	2,89
	0,04276	1,1233	2,81	2,87
	0,08583	1,2497	2,61	2,72
	0,1709	1,5316	2,57	2,80
	0,3447	2,2208	2,43	2,87
	0,6026	3,2335	2,10	2,73
	0,9443	5,7649	2,07	3,20(?)

Während bei den beiden ersten niedermolekularen Homologen $[\eta]$ eine Konstante darstellt, nehmen die Abweichungen mit steigendem Molekulargewicht bzw. steigender Kettenlänge zu. Unsere k-Werte zeigen jedoch bis zu den höchsten untersuchten Polymerhomologen eine gute Konstanz. Die a-Werte steigen entsprechend der zunehmenden Gestrecktheit der Teilchen bei den höheren Polymerisationsstufen an.

Besonders hervorgehoben sei die Änderung der k-Werte, d. h. der „charakteristischen Viskositätswerte" mit dem Molekulargewicht der Polymeren. Wir erhalten hier nämlich einen linearen Anstieg von k mit dem Molekulargewicht der Säuren. Diese Tatsache ist insofern von Bedeutung, als daraus hervorgeht, daß die

[2]) K. Heß und W. Philippoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 639 (1937).

[3]) E. O. Kraemer und F. J. von Natta, J. physic. chem. **36**, 3175 (1932).

zunehmende Gestrecktheit der Teilchen einen weitgehenden und bestimmenden Einfluß auf ihr Fließverhalten nimmt. Die Linearitätsbeziehung geht eindeutig hervor aus Fig. 1.

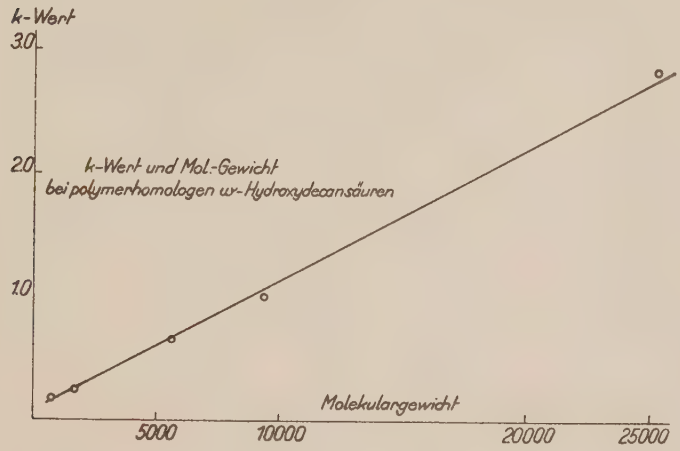


Fig. 1

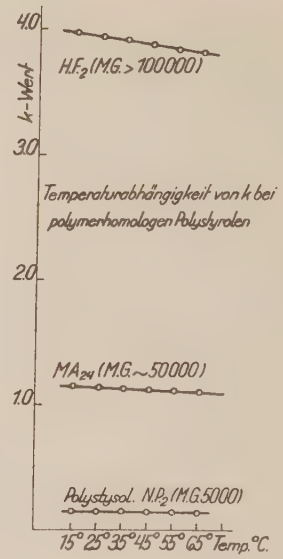


Fig. 2

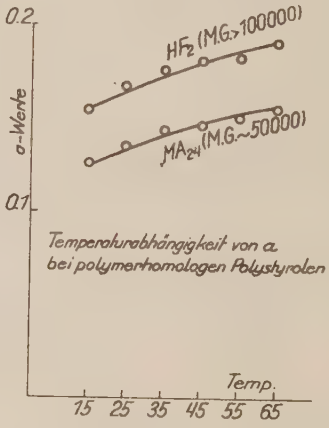


Fig. 3

4. Als weiteres Beispiel synthetischer Hochpolymerer, bei dem die 8. Potenzformel versagt, seien einige von Daneš[4]) untersuchte polymere Polystyrole angeführt. Auch hier treten Abweichungen auf bei höheren Polymeren, die gleichfalls in Wegfall kommen bei Anwendung der erweiterten Korrekturformel (1). Eine Gegenüberstellung der $[\eta]$-Werte und unserer k-Werte bringt Tabelle III. Die Tabelle III enthält gleichzeitig die Temperaturabhängigkeit beider Größen.

Ähnlich wie bei den zuvor genannten polymeren Hydroxydekansäuren gilt auch für die Polystyrole der Tabelle III, daß für das niedrigst molekuläre Produkt (M.G. ~5000) $[\eta]$ sich als konzentrationsunabhängig konstant erweist. Bei den beiden anderen Polymeren mit Molekulargewichten von 50000 und >100000 hingegen werden erst nach Einbeziehung der neuen Korrekturformel konstante Viskositätswerte erhalten.

Die an Polystyrol durchgeführten Meßreihen der Tabelle III geben die Möglichkeit, in diesem Falle auch die Temperaturabhängigkeit der k- sowie a-Werte zu prüfen. Eine solche Prüfung ist in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt. Wie man erkennt, zeigen die k-Werte eine lineare Abnahme mit steigender Temperatur. Hierbei ist das Neigungsmaß der Temperaturgeraden um so ausgesprochener, je höherpolymer das Polystyrol ist

Der Temperaturgang der a-Werte weist hingegen einen entgegengesetzten Verlauf auf. Man beobachtet hier eine Zunahme der a-Werte mit steigender Temperatur (Fig. 3), wobei der Anstieg in diesem Falle eine geringe Abweichung von der Linearität nimmt. Das Ansteigen der a-Werte bei Erhöhung der Temperatur kann auf eine Zunahme der Gestaltsassymmetrie der Teilchen zurückgeführt werden, z. B. durch Bindungslockerung oder Abtrennung gewisser Lösungsmittelanteile vorzugsweise von bestimmten seitlichen Haftstellen des Fadenmoleküls bei höherer Temperatur bzw. Behinderung der Ausbildung orientierter Solvatationsschichten durch die erhöhte kinetische Bewegung der Lösungsmittelmoleküle, was in beiden Fällen zu einer Verschiebung des Achsenverhältnisses im Sinne verstärkter Assymmetrie führen würde.

[4]) Z. V. Daneš, Kolloid-Z. **68**, 110 (1934); siehe hierzu W. Heß und K. Philippoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 654 (1937).

Tabelle III. Polystyrol in Benzol [Daneš, Kolloid-Z. **68**, 110 (1934)].

Konz. (Gew.-Proz.)	15°	25°	35°	45°	55°	65°
	Polystyrol NP_2 (M.G. = ∼ 5000)					
	η_{rel}					
1,106	1,1828	1,1779	1,1732	1,1691	1,1652	1,1610
2,260	1,4068	1,3945	1,3833	1,3731	1,3637	1,3559
4,474	1,9218	1,8912	1,8630	1,8371	1,8132	1,7912
9,006	3,4593	3,3626	3,2726	3,1880	3,1081	3,0314
	$[\eta]$ (Philippoff)					
1,106	0,152	0,150	0,146	0,143	0,140	0,137
2,260	0,156	0,150	0,146	0,143	0,140	0,138
4,474	0,149	0,149	0,145	0,141	0,138	0,136
9,006	0,149	0,146	0,142	0,139	0,136	0,133
	0,151	0,149	0,145	0,142	0,138	0,136
	Polystyrol MA_{24} (M.G. = ∼ 50000)					
	η_{rel}					
0,0571	1,0670	1,0661	1,0654	1,0643	1,0637	1,0632
0,116	1,1396	1,1378	1,1355	1,1334	1,1319	1,1303
0,233	1,2939	1,2887	1,2843	1,2794	1,2756	1,2714
0,471	1,6430	1,6311	1,6199	1,6088	1,5985	1,5886
0,945	2,4403	2,4049	2,3711	2,3395	2,3093	2,2798
1,897	4,7523	4,6566	4,5618	4,4697	4,3792	4,2884
	$[\eta]$ (Philippoff)					
0,0571	1,15	1,15	1,14	1,12	1,11	1,09
0,116	1,14	1,12	1,10	1,09	1,08	1,07
0,233	1,12	1,10	1,09	1,08	1,06	1,06
0,471	1,08	1,07	1,06	1,04	1,03	1,02
0,945	1,00	0,98	0,97	0,95	0,93	0,92
1,897	0,91	0,89	0,88	0,87	0,86	0,85
			k			
	$a = 0{,}126$	0,137	0,143	0,145	0,149	0,155
0,0571	1,16	1,16	1,15	1,12	1,12	1,10
0,116	1,15	1,14	1,12	1,11	1,10	1,09
0,233	1,16	1,14	1,12	1,12	1,10	1,10
0,471	1,15	1,15	1,14	1,11	1,11	1,10
0,945	1,14	1,12	1,12	1,10	1,08	1,06
1,897	1,16	1,16	1,15	1,15	1,14	1,14
	1,15	1,145	1,13	1,12	1,11	1,10
	Polystyrol HF_2 (M.G. = > 100000)					
	η_{rel}					
0,0308	1,1272	1,1255	1,1235	1,1213	1,1207	1,1197
0,0617	1,2619	1,2578	1,2545	1,2507	1,2476	1,2434
0,1242	1,5565	1,5480	1,5398	1,5330	1,5254	1,5165
0,2500	2,2073	2,1898	2,1703	2,1523	2,1347	2,1169
0,4996	4,0802	4,0057	3,9368	3,8727	3,8076	3,7483
	$[\eta]$ (Philippoff)					
0,0308	3,95	3,90	3,85	3,80	3,77	3,72
0,0617	3,82	3,78	3,73	3,67	3,63	3,57
0,1242	3,67	3,63	3,59	3,55	3,50	3,49
0,2500	3,32	3,29	3,25	3,22	3,18	3,13
0,4996	3,08	3,02	2,99	2,94	2,91	2,88
			k			
	$a = 0{,}155$	0,168	0,176	0,180	0,182	0,190
0,0308	4,03	3,97	3,92	3,88	3,86	3,81
0,0617	3,97	3,92	3,89	3,82	3,78	3,73
0,1242	3,94	3,92	3,89	3,85	3,81	3,81
0,2500	3,82	3,82	3,79	3,76	3,72	3,68
0,4996	4,05	4,05	4,05	4,00	3,95	3,96
	3,96	3,93	3,91	3,86	3,82	3,80

Zusammenfassung.

Es wird eine Korrekturformel zur 8. Potenzformel von Philippoff—Heß vorgeschlagen, die auch die Fälle gut wiedergibt, wo die einfache 8. Potenzformel ebenso wie andere Viskositätsgleichungen bisher versagten. Im einzelnen wird die Gleichung geprüft an folgenden bisherigen „Ausnahmen": Cellit in Eisessig (Philippoff—Heß), polymere ω-Hydroxydekansäuren in sym-Tetrachloräthan (Kraemer—von Natta), polymere Polystyrole in Benzol (Daneš). In jedem Falle stellen die k-Werte gute Konstanten dar.

Die „charakteristische Viskositätskonstante" k zeigt eine lineare Zunahme mit dem Molekulargewicht der Polymerhomologen.

Die Temperaturabhängigkeit von k und a wird geprüft.

Aus dem Forschungs-Institut der AEG, Berlin-Reinickendorf.

Über das magnetische Jochlinsen-Übermikroskop und einige Anwendungen in der Kolloidchemie.

Von E. Kinder (Berlin).

(Eingegangen am 24. Mai 1941)

Das Jochlinsenmikroskop[1]) ist zur Zeit das einzige magnetische Elektronenmikroskop, bei dem als Abbildungsorgane nicht die üblichen rotationssymmetrischen Polschuhlinsen verwendet werden. Es wurde zur Erprobung einer neuartigen Linsenform bei hoher Elektronengeschwindigkeit entwickelt und erlaubt die Anwendung von Elektronen zur Durchstrahlung, die eine Spannungsdifferenz von wesentlich mehr als 100 kV durchfallen haben. Bisher wurden damit Aufnahmen bis 135 kV durchgeführt[2]).

Obwohl das Jochlinsenmikroskop bereits früher beschrieben und dabei auf die, von der sonst allgemein benutzten Polschuhlinse abweichende Form der Jochlinse ausführlich hingewiesen wurde[3]), wird in dem zusammenfassenden Bericht über Elektronenmikroskopie von v. Borries und Ruska[4]) in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften" die irrige Anschauung vertreten, daß für Objektiv- und Projektionslinse „heute durchweg die von den Verfassern angegebenen Polschuhlinsen verwendet werden".

Daher erscheint es nicht überflüssig, bei der Mitteilung einiger den Kolloidchemiker interessierender Ergebnisse, zunächst kurz auf den Aufbau und die Eigenarten der Konstruktion einzugehen. Dies geschieht unter Anlehnung an den Beitrag von H. Mahl, der kürzlich in dieser Zeitschrift das elektrostatische Übermikroskop beschrieben hat[5]), und auf dessen Ausführungen hinsichtlich der allgemeinen Betrachtungen über Bildentstehung, Auflösungsvermögen usw. verwiesen werden kann.

1. Aufbau des Jochlinsenmikroskops.

a) Die Jochlinse. Die Grundform der heute meist verwendeten magnetischen Linse ist die Spule, deren Windungen den Strahlengang umschließen und deren magnetische Wirkung durch äußere Kapselung mit Eisen auf einen kleinen Bereich im Inneren, meist unter Mitwirkung von Polschuhen, konzentriert wird (Fig. 1a). Da damit das eigentliche Spulenfeld gar nicht mehr unmittelbar benützt wird, es vielmehr nur auf das Feld zwischen den Polschuhen ankommt, ist es möglich, diesen den magnetischen Kraftfluß in einer anderen — in der Physik häufiger angewandten — Weise zuzuführen: Man hat in diesem Falle einen oder mehrere Elektromagnete mit ihren Kernen parallel zur Strahlachse anzuordnen und ihren Kraftfluß gesammelt durch sogenannte Joche zu den Polschuhen zu leiten (Fig. 1b). In der Elektronik wurde eine derartige Anordnung bisher nur von Schering, und zwar für den Kathodenstrahl-Oszillographen[6]), vorgeschlagen.

Die beim Jochlinsenmikroskop verwandte Form der „Doppeljochlinse" ist in Fig. 1b wiedergegeben. Die Brechkräfte, die mit derartigen Jochlinsen erzielt werden, entsprechen denen der bekannteren gekapselten Spulen[7]).

---

[1]) Dieses Übermikroskop wurde von Steudel und Pendzich mit dem Verfasser konstruiert.

[2]) C. Ramsauer, Zehn Jahre Elektronenmikroskopie bei der AEG (Berlin 1941).

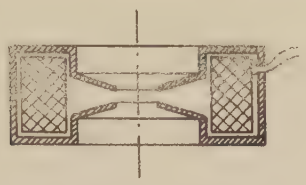
[3]) E. Kinder und A. Pendzich, Jb. AEG-Forsch. **7**, 23 (1940).

[4]) B. v. Borries und E. Ruska, Erg. exakt. Naturwiss. **19**, 237 (1940).

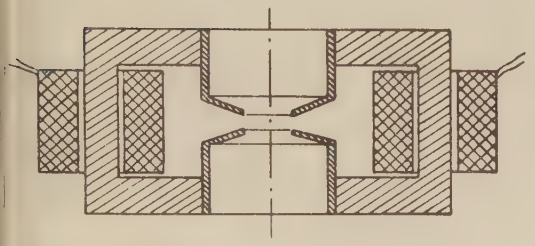
[5]) H. Mahl, Kolloid-Z. **91**, 105 (1940).

[6]) W. Raske, Arch. Elektrotechn. **31**, 747 (1937).

[7]) Vgl. E. Kinder und A. Pendzich, loc. cit.



a) gekapselte Spule



b) Jochlinse

ig. 1a und b. Grundformen magnetischer Linsen.

Die Rotationssymmetrie des magnetischen treufeldes wird durch Weicheisenzylinder ga-antiert, die in Verlängerung der Polschuhe nach ußen angesetzt werden. Das an den Enden ieser Symmetrierungszylinder noch auftretende treufeld ist rotationssymmetrisch und dem Ab-olutbetrag nach nur noch sehr gering. Bei der orliegenden Konstruktion wurden Polschuhe und ymmetrierungszylinder aus einem Stück ge-ertigt. Der Raum zwischen den Polschuhen ist urch einen durchbohrten Doppelkonus aus nicht-agnetischem Material bzw. durch die Objekt-chleuse ausgefüllt.

Die Jochlinse weist mit ihren seitwärts eben dem Strahlengang liegenden Spulen ge-isse Vorzüge auf. So sind die Spulen von allen eiten leicht zugänglich, lassen sich leicht kühlen nd gegen solche anderer Bewicklung oder Per-anentmagnete austauschen, ohne daß die Linse us dem Strahlengang ausgebaut werden muß. ie der Aufnahme des Streufeldes dienenden Weicheisenzylinder gewähren gleichzeitig einen irksamen Schutz gegen äußere magnetische törfelder. Die leichte Zugänglichkeit des Raumes wischen den Polschuhen gestattet das Ein- und Ausschleußen der Objekte an dieser Stelle vor-zunehmen und erlaubt die sehr einfache An-bringung einer verschiebbaren Objektivblende im Linsenfeld.

b) Allgemeiner Aufbau. Das mit zwei gleichen Jochlinsen gebaute und für Be-triebsspannungen bis etwa 150 kV dimensionierte Elektronenmikroskop ist in Fig. 2 in schemati-schem und vereinfachtem Schnitt dargestellt. Der lange, als Hochspannungsisolator dienende Glaszylinder G enthält das waagerecht verschiebbare Kupferrohr K, das an seinem unteren Ende die Kathode und den Wehnelt-Zylinder trägt. Die Öffnung des letzteren kann durch Verschiebung von K über die Anodenblende B justiert werden. Alle hochspannungsführenden Innenteile sind hochglanzpoliert und vernickelt. Das ganze Strahlerzeugungssystem kann einschließlich der Blende B innerhalb der ungepanzerten Kondensorspule S ebenfalls horizontal verschoben und so in die optische Achse des Gerätes zentriert werden.

Der obere Weicheisenzylinder der Objektivlinse enthält die Horizontal- und Vertikalverstellung V des Objektes, das durch die Schleuse O zwischen den Polschuhen in das Vakuum eingeführt wird.

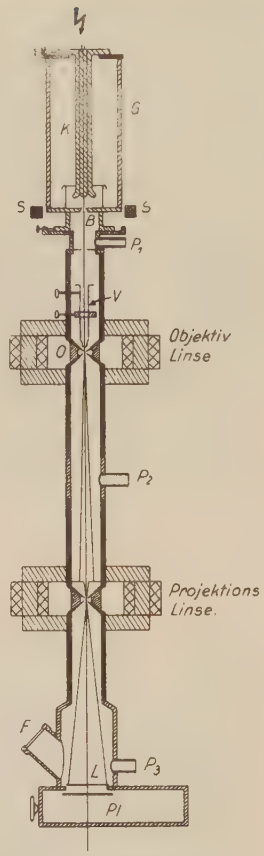


Fig. 2. Jochlinsenmikroskop (schematisch).

Die Projektionslinse entwirft das Endbild auf dem Leuchtschirm L, wo es durch 3 Fenster F betrachtet werden kann. Unterhalb von L befindet sich in der Plattenschleuse Pl die Photoplatte, die durch Hochklappen des Leuchtschirmes exponiert wird. P_1, P_2, P_3 sind Pumpstutzen, die mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe verbunden sind.

Zur Vermeidung mechanischer Erschütterungen ist das Instrument an einem massiven Betonklotz montiert.

c) Schleusen. Die Objekt- und Plattenschleuse des Jochlinsenmikroskops sind schon an anderer Stelle[8]) beschrieben worden. Es genügt daher hier ein Hinweis auf das Prinzip. Die Plattenschleuse[9]) (Fig. 3) gestattet das Einlegen

[8]) E. Brüche u. E. Gölz, Jb. AEG.-Forsch. **7**, 60 (1940).

[9]) Die Plattenschleuse wird übrigens in ganz ähnlicher Form auch von B. v. Borries und E. Ruska bei ihrem Instrument benutzt, wie durch kürzliche Veröffentlichung der Einzelheiten des Siemens-Mikroskopes in Erg. exakt. Naturwiss. **19**, 237 (1940) bekannt geworden ist.

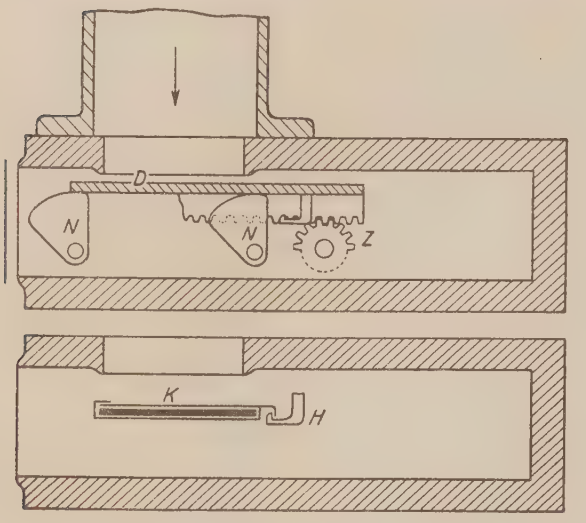


Fig. 3. Plattenschleuse (schematisch).

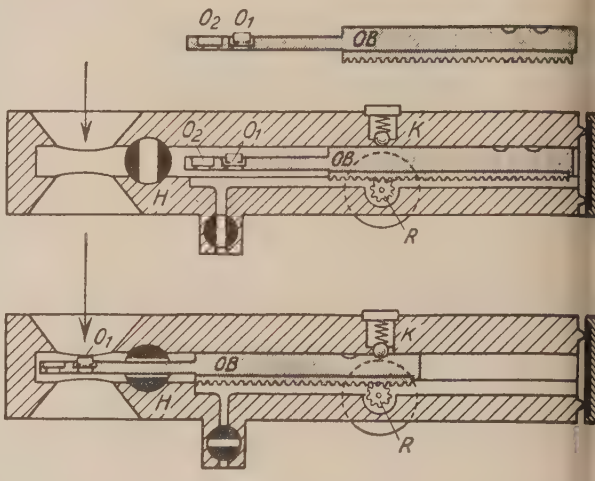


Fig. 4. Objektschleuse (schematisch).

der Platte in einer üblichen Kassette. Zur Vorbereitung der Aufnahme wird ein Deckel D, der das untere Ende des Mikroskoprohres gegen den Schleusenraum abschließt, durch Zahnstange und Ritzel Z seitwärts fortgezogen, wobei der Kassettenschieber K durch einen Mitnehmerhaken H geöffnet wird. Nach erfolgter Belichtung wird der Deckel wieder zurücktransportiert, wobei sich diese Kassette schließt, und durch Nocken N fest gegen das Ende des Mikroskoprohres gedrückt. Nach Lufteinlaß und Öffnen der Tür T kann dann die geschlossene Kassette der Schleuse wieder entnommen werden.

Die für die Jochlinse entwickelte Objektschleuse beruht auf folgendem Prinzip: Ein kleiner, zylindrischer Objektträger (Fig. 4a), der das Präparat enthält, kommt in losem Sitz in die Öffnung O_1 eines Objekthalters OB. Dieser Halter wird nun bei geschlossenem Hahn H mittels eines Ritzels R in die Schleusenkammer hineingezogen (Fig. 4b). Nach Schließen der Tür T wird die Schleuse vorgepumpt, der Hahn H geöffnet und der Halter durch das Ritzel soweit vorgeschoben, daß der Objektträger in der Mikroskopachse liegt. Die genaue Einstellung wird durch Einschnappen der Raste K fixiert (Fig. 4c). Nun wird von oben mittels der Objekt-Vertikalverschiebung eine federnde Hülse heruntergeschraubt, die den Objektträger aufspießt und beim Hochschrauben aus dem Halter heraushebt. Zum Ausschleusen wird der Halter so eingestellt, daß eine zweite Öffnung O_2 in der Mittelachse liegt, in der beim Herunterschrauben der Hülse der Objektträger von einer Feder gefaßt und von der Hülse abgezogen wird.

Bei einigen Versuchen wurde anstelle der Objektschleuse eine justierbare Objektivblende in den Raum zwischen den Polschuhen eingesetzt, wodurch ein sehr einfacher Übergang von Hell- zu Dunkelfeldbeleuchtung ermöglicht wurde.

Die Scharfeinstellung des Bildes geschah wie üblich durch Verändern des Spulenstromes der Objektivlinse, und zwar bei Dunkelfeldbeleuchtung, da dann das Schärfemaximum bedeutend ausgeprägter als bei Hellfeldbeleuchtung ist. Als Gleichstromquelle zur Speisung der Linsenspulen diente eine Akkumulatorenbatterie.

Der Hochspannungstransformator konnte wahlweise — entweder aus dem Netz oder zur Unterdrückung der Netzschwankungen, aus einer Wechselstrommaschine betrieben werden, die durch einen Synchronmotor angetrieben wurde. Die Glättung der gleichgerichteten Hochspannung erfolgte in üblicher Weise durch eine Widerstand-Kondensatorsiebkette. Außerdem wurde durch Justieren der „Beleuchtungseinrichtung" dafür gesorgt, daß etwaige Hochspannungsschwankungen keine einseitige Bildauswanderung zur Folge hatten.

2. Aufnahmen.

a) Allgemeines. Das Jochlinsenmikroskop entspricht in seinen allgemeinen Eigenschaften den magnetischen Übermikroskopen mit rotationssymmetrischen Spulen. So gestattet es auch die Aufnahme von Dunkelfeld- und Stereobildern. Das erzielte Auflösungsvermögen liegt

Fig. 5. Kochsalzkristall (Stereobild). V = 3600:1; 85 ekV.

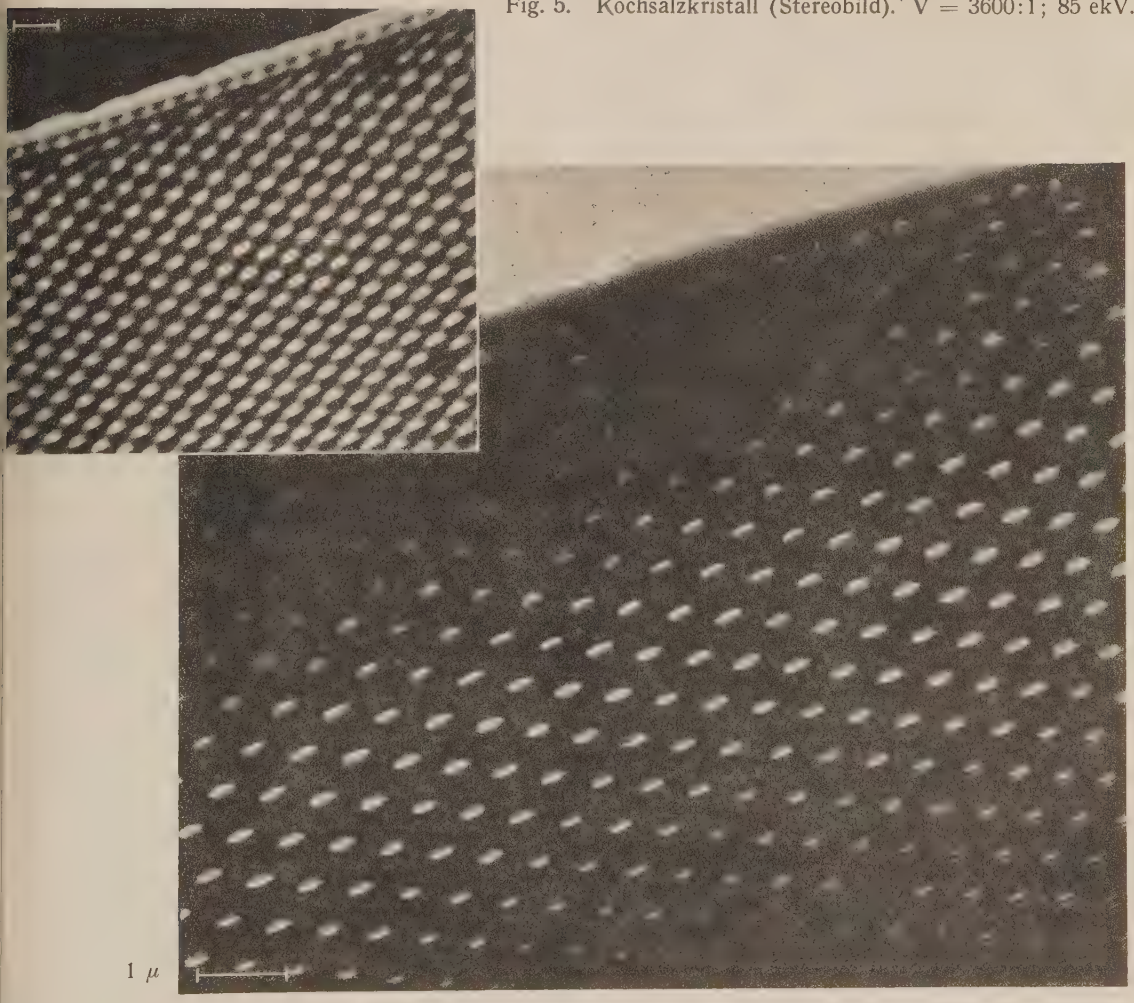
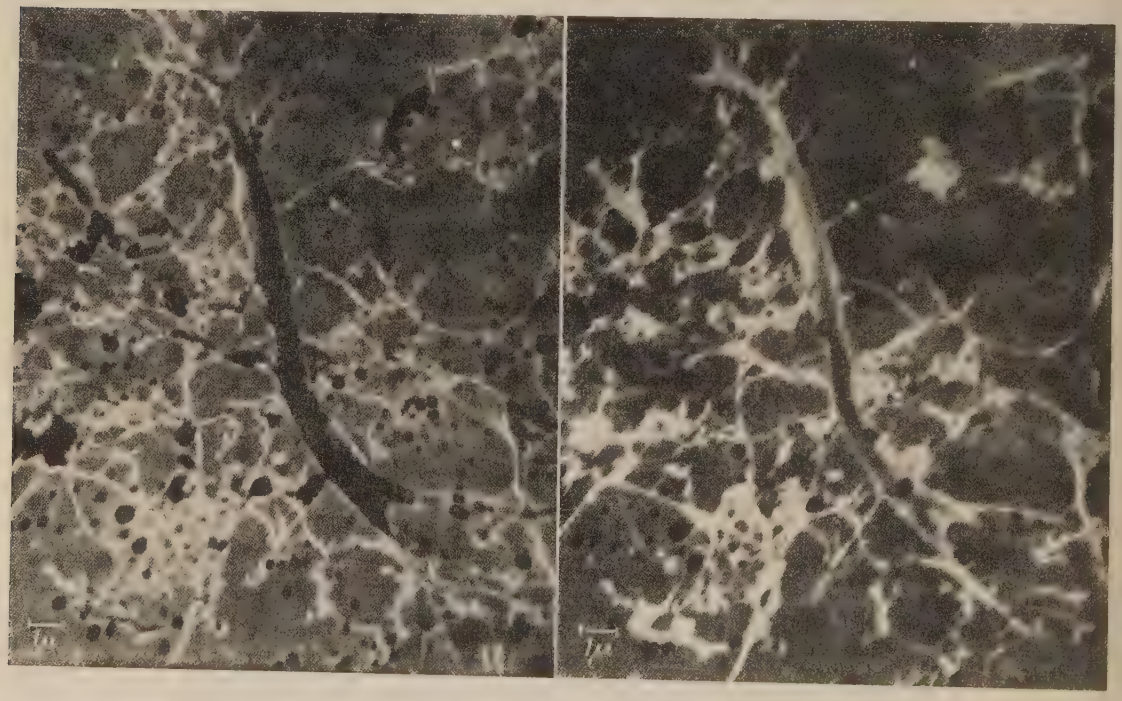


Fig. 6. Hell- (unten) und Dunkelfeldbild (oben) einer Diatomee. V = 12000 bzw. 6000:1; 110 bzw. 85 ekV.

a) 50 ekV b) 110 ekV

Fig. 7. Fliegenflügel bei verschiedener Elektronengeschwindigkeit, Hellfeld. V = 8000:1.



a) 60 ekV b) 114 ekV

Fig. 8. Papierfasern bei verschiedener Elektronengeschwindigkeit, Dunkelfeld. V = 4700:1.

Fig. 9. Schmetterlingsflügel-Schuppe.
V = 10000:1; 105 ekV.

Fig. 10. Teil einer Schmetterlingsflügel-Schuppe.
V = 40000:1; 100 ekV.

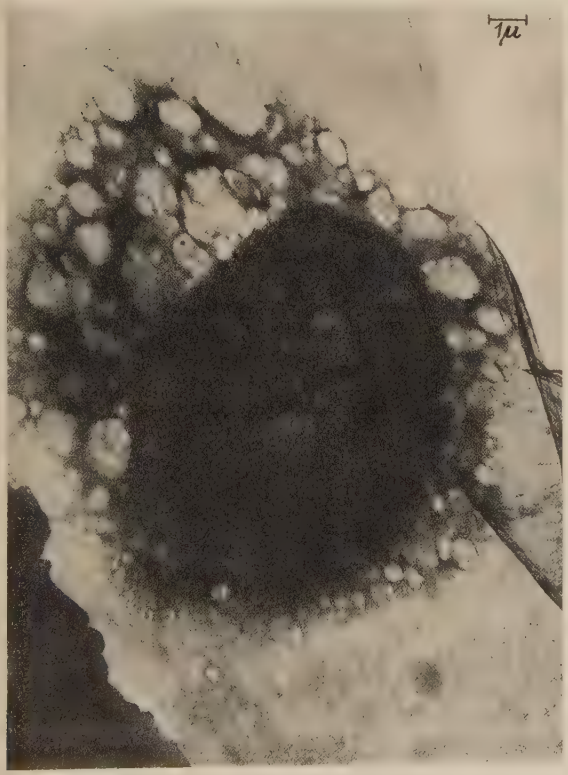


Fig. 11. Krebszelle (Exsudat-Zelle). V = 5000:1; 105 ekV.

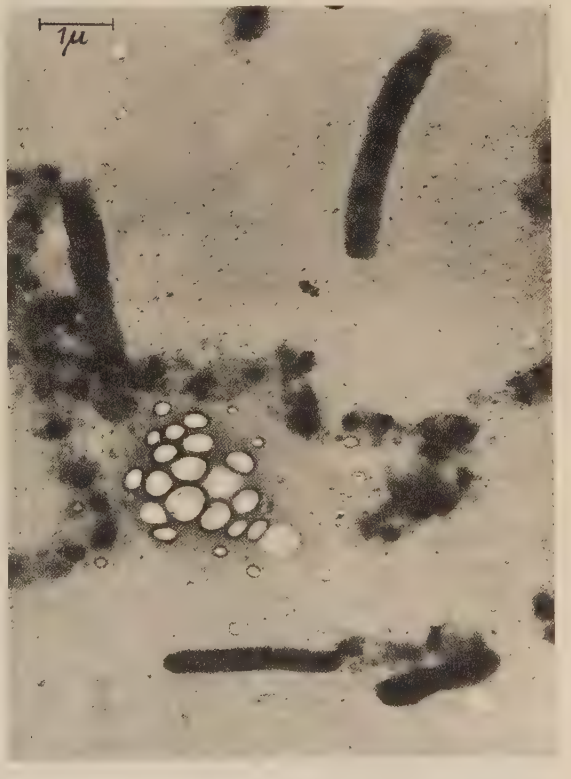


Fig. 12. Pyocyaneus-Bact. V = 10500:1; 135 ekV.

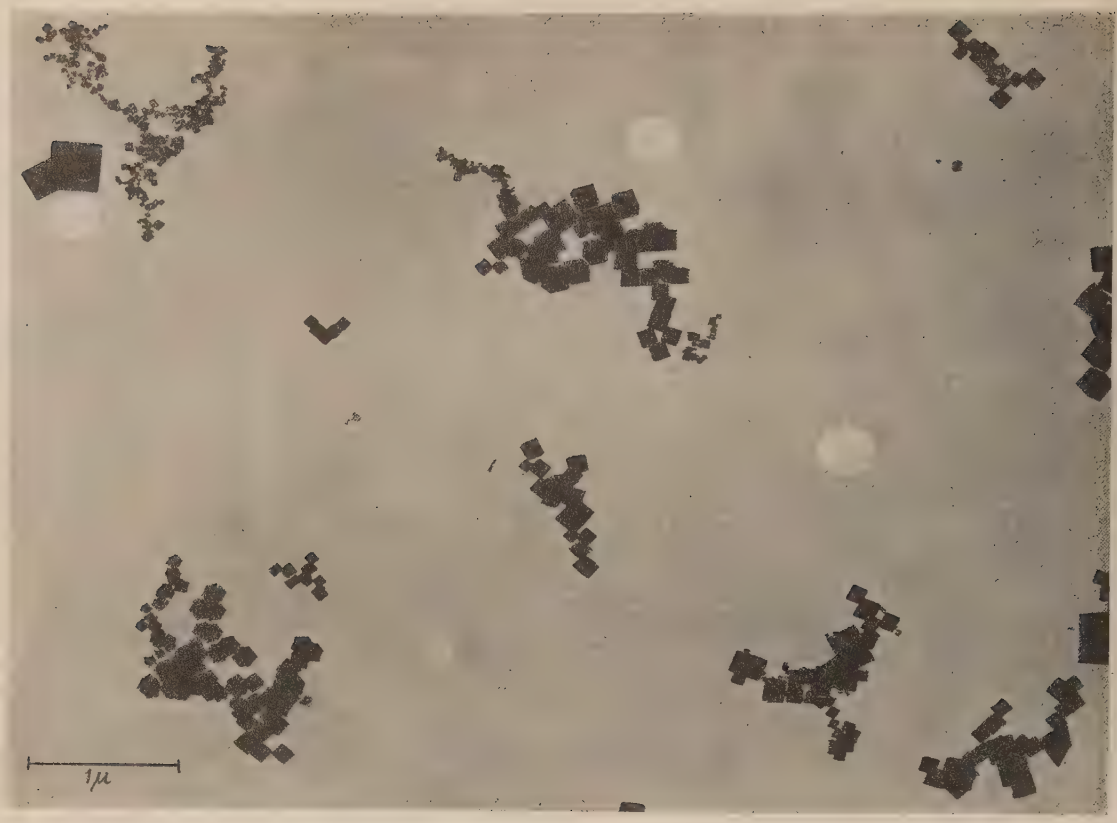


Fig. 13. Magnesium-Oxydrauch. V = 20000 : 1; 84 ekV.

Fig. 14. Kristallgruppe aus Fig. 13 (links unten). V = 100000 : 1; 84 ekV.

Fig. 15. Molybdän (Lichtbogen). V = 20000 : 1; 85 ekV.

Fig. 16. Molybdän (Unterwasserfunken). V = 20000 : 1 bzw. 40000 : 1; 90 ekV.

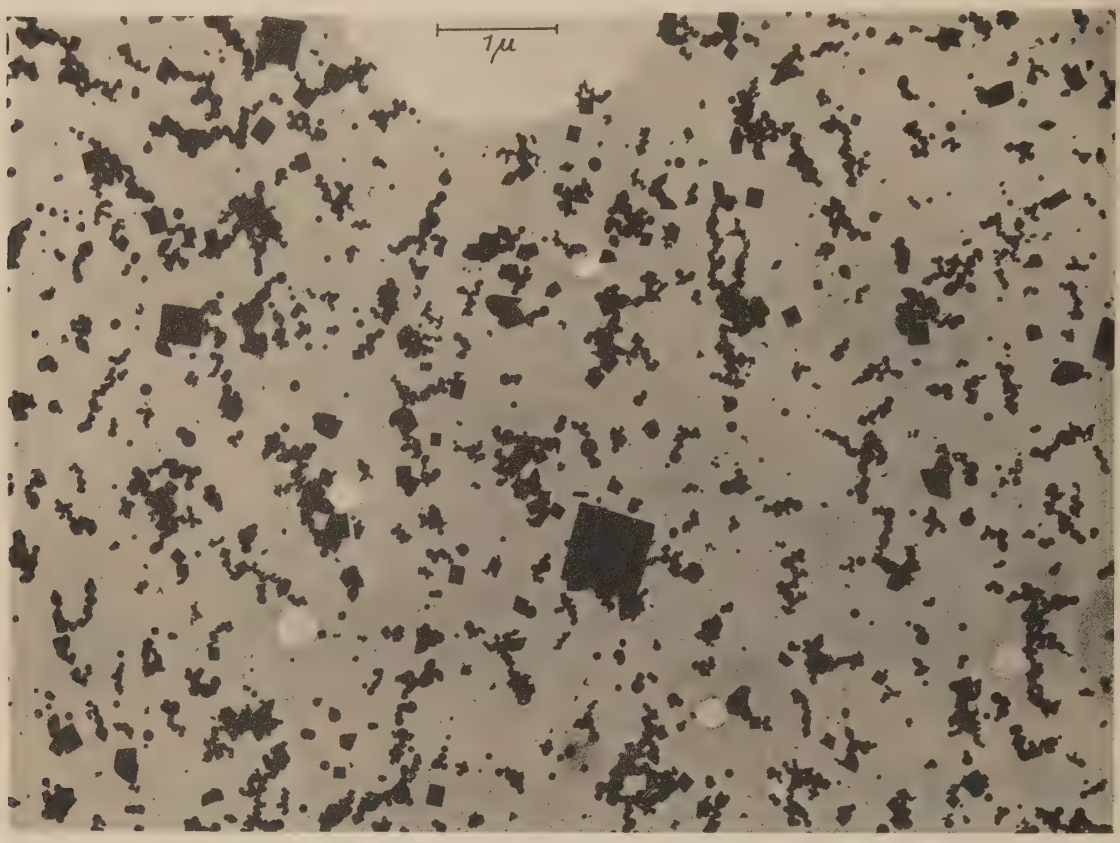


Fig. 17. Wolfram (Lichtbogen). V = 16000 : 1; 85 ekV.

Fig. 18. Gipsplättchen. V = 13500 : 1; 85 ekV.

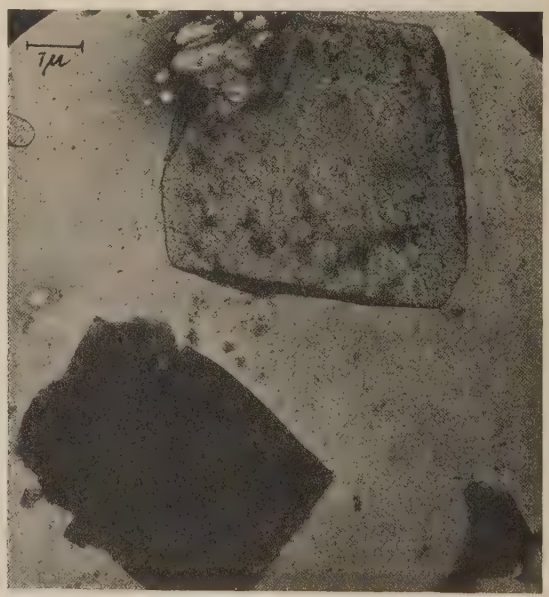


Fig. 19. Kochsalzkristalle. V = 7500 : 1; 85 ekV.

bei Hellfeldaufnahmen unter 10 mμ. Als Endvergrößerung wurde in den meisten Fällen eine solche von 6000 : 1 gewählt. Bei größeren Objekten und Dunkelfeldaufnahmen war die Vergrößerung gelegentlich auch geringer. Höhere Vergrößerungen wurden nur ausnahmsweise angewandt. Die Angaben bei den abgedruckten Bildern beziehen sich auf die Vergrößerung der Wiedergabe.

Als erstes Beispiel einer mit dem Jochlinsenmikroskop erhaltenen Aufnahme gibt Fig. 5 das Stereobild eines größeren Kochsalzkristalls wieder, das durch Aufnahmen bei zwei verschiedenen Neigungen des Präparates zur optischen Achse erhalten wurde. Links am Bildrand ist die zerrissene und eingerollte Objektträgerfolie sichtbar. Auf die eigenartige poröse Struktur dieses Kristalls wird weiter unten noch eingegangen werden.

Ein anderes Beispiel — aus der organischen Natur — zeigt Fig. 6. Es handelt sich um eine der in der Lichtmikroskopie als Testobjekte beliebten Diatomeen, die sich bei elektronenmikroskopischer Untersuchung als Schattenriß dokumentieren. Neben dem Hellfeldbild ist dieselbe Partie auch im Dunkelfeldbild wiedergegeben. Dieses wird durch Ausblendung des Hauptstrahls durch Verschieben der Objektivblende erhalten, so daß nur die — je nach der Massendicke des Objekts — verschieden stark gestreuten Elektronen zur Abbildung beitragen.

Das Jochlinsenmikroskop ist speziell für die Verwendung hoher Spannungen gebaut worden. Deshalb seien hier noch als drittes Beispiel zwei Aufnahmen mitgeteilt, die die Unterschiede in den Bildkontrasten bei verschiedener Elektronengeschwindigkeit zeigen[10]). Fig. 7 gibt einen Teil eines Fliegenflügels im Hellfeld in 8000facher Vergrößerung wieder. Die mit 50 ekV-Elektronen erhaltene Fig. 7a zeigt gute Kontraste nur in den dünneren Partien, so z. B. in dem hellen Streifen in der Bildmitte. Bei einer Beschleunigungsspannung von 110 kV werden dagegen die dichteren Objektpartien besser durchstrahlt (Fig. 7b), während die Kontraste in den dünneren Partien zurücktreten.

Handelte es sich hier um Hellfeldbilder, so gibt Fig. 8 das entsprechende für Dunkelfeldaufnahmen wieder. Bei diesen verschiebt sich das Aufheilungsmaximum mit steigender Spannung nach größeren Massendicken infolge der geringer werdenden Elektronenabsorption in den dichteren Partien. So sieht man in Fig. 8a und 8b an Papierfasern im Dunkelfeld deutlich die Aufhellung der dicken Faser (Bildmitte) bei 114 ekV (Fig. 8b), die auf der 60 ekV-Aufnahme (Fig. 8a) noch vollkommen dunkel erscheint. Auch an anderen Bildpartien ist derselbe Effekt bei genauerem Vergleich erkennbar. Wegen der bei höherer Elektronengeschwindigkeit geringeren Streuung erscheint dagegen die dünne Objektträgerfolie bei 114 ekV dunkler als auf dem Vergleichsbild bei 60 ekV.

b) Dickere Schichten. Das stärkere Durchdringungsvermögen schneller Elektronen erweist sich bei der Untersuchung mancher biologischer Objekte von größerer Massendicke als vorteilhaft. Fig. 9 und 10 zeigen Teile der Schuppe eines Schmetterlingsflügels[11]) mit 105 bzw. 100 ekV-Elektronen, Fig. 11 eine Krebszelle (Exsudatzelle), mit 100 ekV-Elektronen aufgenommen. Bei letzterer lassen sich im Inneren des Kernes Hohlräume und dichtere Bereiche erkennen. Eine mit 135 ekV-Elektronen erhaltene Aufnahme von Pyozyaneusbakterien gibt Fig. 12 wieder. Hier werden die „dicken" Bakterien so stark durchstrahlt, daß Einzelheiten ihres Inneren deutlich werden, während die dünnen Geißeln allerdings kaum mehr sichtbar sind.

Nach den Fig. 7 und 9—12 könnte man vermuten, durch weitere Steigerung der Elektronenenergie auch von erheblich dickeren Objekten aufschlußreiche Bilder zu erhalten. Diese Vermutungen scheinen sich jedoch nach neueren systematischen Untersuchungen von Müller und Ruska[12]), bei denen die Spannung wesentlich gesteigert wurde, nicht zu bestätigen. So zeigt die mit 220 ekV-Elektronen erhaltene und reproduzierte Aufnahme in den dichteren Partien trotz des sehr viel größeren Aufwandes, den die Anwendung so hoher Spannungen erfordert, wenig mehr gegenüber der Aufnahme mit 60 ekV. Es bleibt abzuwarten, ob die Entwicklungsrichtung der Übermikroskopie zu sehr hohen Spannungen trotzdem lohnend ist.

c) Rauche und Kolloide. Eine Anzahl speziellerer Untersuchungen wurde mit dem Jochlinsenmikroskop an Metallrauchen und Kolloiden vorgenommen. Eine Aufnahme an Mg-Oxydrauch gibt Fig. 13 im Übersichtsbild in 20000facher Vergrößerung wieder. Hieran fällt zunächst die Zusammenballung in diskreten Gruppen und die gleiche räumliche Orientierung benachbarter Kristallite auf. Die kleinen Kri-

[10]) Vgl. E. Kinder, Z. techn. Physik **21**, 222 (1941).

[11]) Der Flügel wurde von Herrn Studienrat Karl Gentil, Frankfurt a. M., zur Untersuchung eingesandt.

[12]) H. O. Müller und E. Ruska, Kolloid-Z. **95**, 21 (1941).

stallwürfel werden bei einer Strahlenergie von 84 ekV zum Teil durchdrungen und zeigen mehrere interessante Einzelheiten[13]). Besonders erwähnenswert ist das eigentümlich scharfe Hervortreten der Kristallkanten bei der in Fig. 14 herausvergrößerten Gruppe. Hierdurch entsteht ein perspektivistischer Eindruck der auf der Spitze stehenden Würfel. Weiter zeigen einige Kristalle Aufhellungen im Inneren, wie z. B. das zur Hälfte sichtbare Sechseck in Fig. 14 oben. Während die Deutung dieser Effekte bisher nicht gelungen ist, können andere Erscheinungen durch die Absorption der verschieden dicken Schichten erklärt werden. In Fig. 14 rechts ruhen die Würfel mit einer Kante auf der Zaponfolie, so daß die zu durchstrahlende Dicke nach 2 Kanten hin linear abnimmt. Dementsprechend ist das Bild der Würfel nach diesen beiden Kanten zu aufgehellt.

Ähnliche interessante Einzelheiten finden sich an Molybdän-Oxyd-Rauch, der aus dem Lichtbogen auf die Zaponfolie niedergeschlagen wurde. Hier sehen wir in Fig. 15 Kristallplättchen mit streifiger Struktur, Stäbchen und kugelförmige Gebilde. Bei letzteren dürfte es sich um geschmolzenes und als Kügelchen wieder erstarrtes Metall handeln.

Zum Vergleich bringt Fig. 16 die Wiedergabe von Molybdän, das im Unterwasserfunken zerstäubt wurde. Man findet hier bei näherer Betrachtung zahlreiche, vermutlich kristalline Gebilde, die die Form vierstrahliger Sterne haben. Zwei besonders schöne Exemplare sind in der rechten, unteren Ecke der Fig. 16 in 40000facher Vergrößerung gesondert wiedergegeben.

Wolframoxydrauch (Fig. 17) zeigt die schon bekannten würfelförmigen Kristallite, die auch mit höherer Spannung undurchdringbar sind. Im Gegensatz zu Molybdän gibt das im Unterwasserfunken zerstäubte Metall im übermikroskopischen Bild keine interessanten und charakteristischen Einzelheiten, sondern nur ein Gewirr von zum Teil kettenförmig zusammenhängenden Partikeln.

d) Zwei eigenartige Beobachtungen an Kristallen. Eine bei der Untersuchung von kristallinen Lamellen im Übermikroskop beobachtete Erscheinung ist das Auftreten charakteristischer Schwärzungslinien. Diese schon auf Fig. 15 sichtbare Streifung einzelner Molybdän-Oxyd-Kristalle tritt besonders schön bei der Aufnahme eines Gips-Kristallplättchens (Fig. 18) hervor. Am oberen und unteren Rand des Plättchens scheinen die Schwärzungslinien von einem Zentrum auszugehen. Derartige Zeichnungen kristalliner Lamellen wurden schon öfter beobachtet[14]) und gefunden, daß diese Schwärzungen nicht durch eine entsprechende Verschiedenheit der Massendicke im Objekt erklärt werden können, da schon die kleinste Änderung des Strahleinfallwinkels den Verlauf der Schwärzungslinien völlig anders gestaltet. Möglicherweise ist auch die bei den Mg-Oxyd-Kristallen gefundene Schwärzung der Kanten auf denselben, bisher noch ungeklärten Effekt zurückzuführen.

Schließlich sei noch ein merkwürdiges Verhalten von Kochsalz-Kristallen im Elektronenstrahl erwähnt. Die auf der Objektträgerfolie liegenden kleinen Kristalle erscheinen nach Einschalten der Elektronenquelle zunächst im Bild schwarz und undurchsichtig (Fig. 19 unten). Nach einer gewissen Bestrahlungszeit (5—15 Min.) treten bei einigen Kristallen Aufhellungen ein, die immer mehr an Ausdehnung gewinnen, bis anstelle des dunklen Kristalls ein poröses, durchsichtiges Gebilde zurückbleibt (Fig. 19 oben). Diese Erscheinung betrifft aber keineswegs alle Kristalle gleichmäßig und ist — soweit bisher beobachtet — auch unabhängig von deren Größe. Daß es sich nicht um ein völliges Verdampfen bis auf gewisse Rückstände auf der Zaponfolie handelt, geht aus Fig. 5 hervor. Dort fehlt die tragende Folie unter dem großen porösen Kristall und dieser zeigt bei stereoskopischer Betrachtung eine räumliche Struktur. Möglicherweise ist diese schwammige Struktur auf das Herausdampfen von Wassereinschlüssen aus dem Inneren der Chlornatriumkristalle zu erklären.

3. Zusammenfassung.

Das magnetische Jochlinsenmikroskop wird in Aufbau und Anwendungsmöglichkeiten beschrieben. Es werden Aufnahmen mit verschiedener Elektronengeschwindigkeit an Hell- und Dunkelfeldbildern miteinander verglichen sowie einige biologische Objekte mit relativ dicken, zu durchstrahlenden Schichten gezeigt. Mehrere bei Metallrauchen und Kolloiden im übermikroskopischen Bild auftretende Einzelheiten werden diskutiert und eine merkwürdige an Kochsalzkristallen beobachtete Erscheinung mitgeteilt.

[13]) Vgl. E. Kinder, Z. techn. Physik **22**, 21 (1941).

[14]) Zum Beispiel M. v. Ardenne, Z. Physik **116**, 736 (1940).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Pongratz, A., mit F. Bassi, E. Fuchs, S. Süß, H. Wüstner und K. Schober-Graz und Berlin-Dahlem, **Zur Kenntnis der katalytischen Oxydation des Naphthalins und von Derivaten in der Gasphase.** (Angew. Chem. **54**, 22, 1941.)

Versuche zur Ergründung der Reaktionsstufen, welche bei der Oxydation von Naphthalin und seinen Derivaten zu Phthalsäureanhydrid usw. führen. Als Katalysatoren in der Dampfphase dienen Titan-Vanadiumoxyde, niedergeschlagen auf Bimsstein, deren Herstellung genau beschrieben wird. Die Reaktionen wurden im Luft- und im N_2-Strom bei Temperaturen zwischen 300 und 400° beobachtet. Pr.

Grosse, A. V., und V. N. Ipatieff-Riverside, Ill., **Die katalytische Dehydrierung von gasförmigen Paraffinen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 268, 1940.)

Bestimmte, streng selektive Katalysatoren (Cr, Mo, V, Ti, Ce niedergeschlagen auf Al_2O_3 und MgO) ermöglichen die Dehydrierung nach dem Schema:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2.$$

Die Olefine und der Wasserstoff werden gewonnen, die nicht erfaßten Paraffine im Kreislauf wieder zurückgeleitet. Die Ausbeuten gelangen bis > 90 Proz. Pr.

Grosse, A. V., J. C. Morrell und W. J. Mattox-Riverside, Ill., **Die katalytische Zyklisierung aliphatischer zu aromatischen Kohlenwasserstoffen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 528, 1940.)

In Paraffinketten von 6 C-Atomen kann man 2 endständige H-Atome abspalten und Zyklohexan bilden und dieses in Benzol überführen; aus n-Heptan wird Toluol. Dies gelingt mit Katalysatoren der IV., V. und VI. Gruppe des periodischen Systems auf Trägern aus Al- und Mg-Hydroxyd bei etwa 500°. Die laboratoriumsmäßige Herstellung eines geeigneten Katalysators und ein für die Reaktion geeigneter Laboratoriumsapparat werden beschrieben. Bei einmaligem Durchlauf ist die Ausbeute an Toluol 72 Proz., bei mehrmaligem 97 Proz. der theoretischen. Die Untersuchung der permanenten Gase, die dabei auftreten, geschieht in der Kolonne nach Podbielniak. Pr.

Storch, H. H., C. H. Fisher, A. Eisner und L. Clarke-Pittsburgh, **Die Hydrierung einer Pittsburgher „seam-coal". Die Kinetik der Wasserstoffaufnahme, der Sauerstoffabgabe und der Verflüssigung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 346, 1940.)

Die Hydrierung verläuft mit einem Temperaturkoeffizienten von 1,2 je 10°. Verantwortlich für diesen Prozeß ist vermutlich die H_2-Diffusion durch einen Flüssigkeitsfilm, der die Katalysatorteilchen umhüllt. Die Sauerstoffabgabe verläuft zunächst rasch für die ersten 60 Proz. des Sauerstoffgehalts und für den Rest wesentlich langsamer mit geringerer Aktivitätsenergie; der zweite Prozeß ist vermutlich eine Kontaktkatalyse. Bei > 400° erfolgt Kondensation innerhalb der verflüssigten Kohlesubstanz, wobei stabilere Moleküle sich bilden. Hier treten scheinbar negative Temperaturkoeffizienten auf. — Legt man das Augenmerk auf die Verflüssigungsgeschwindigkeiten bei ansteigender Temperatur, so scheint es sich um 4 Vorgänge mindestens zu handeln. Bei < 370° wird vom Verflüssigungsmittel lediglich die Kohlesubstanz extrahiert. Bei > 370° findet thermische Zersetzung derselben statt, wobei etwa 60 Proz. des O_2-Gehalts frei werden. Kohlenwasserstoffgase, besonders CH_4 und C_2H_6, werden durch destruktive katalytische Hydrierung bei 360—415° und besonders durch thermische Zersetzung der in Lösung befindlichen Kohlesubstanz bei > 415° entwickelt. Dann bilden sich durch Kondensation der gelösten Kohlesubstanz stabilere Moleküle, als wie sie in der Ausgangskohle vorkommen. Diese Moleküle geben Wasserstoff ab und entwickeln so wieder CH_4. Bei > 440° beginnt die Koksbildung trotz des 180 Atm. betragenden H_2-Drucks. Pr.

Reynolds, D. A., und G. W. Birge-Pittsburgh, **Kohlekarbonisierung. Gasdrucke im nicht verkokten Chargenanteil.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 363, 1940.)

Beim Karbonisieren von Kohle in Stahlzylindern bildet sich im Inneren ein unregelmäßig zunehmender Gasüberdruck aus in dem Maße, als die Kohle von außen nach innen plastisch wird. Das Maximum des Drucks ist erreicht, wenn auch der Kern in den plastischen Zustand übergeht. Je geringer der Gehalt an flüchtigen Verbindungen in einer Kohle ist, um so höher steigt der Gasdruck (offenbar infolge geringerer Porosität der Kohle. — Ref.). Die Temperatur der Verkokung ist bei Kohlen mit mittlerem und geringem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ohne großen Einfluß auf den Druck, sofern die plastische Zone kontinuierlich ausgebildet ist. Die Drucke sind mitverantwortlich für die Ausdehnung der Charge, indem sie dem Durchbruch der Gase aus der plastischen Zone in den inneren nicht verkokten Kern erschweren. Pr.

Bonnell, W. S., L. Byman und D. B. Keyes-Urbana, Ill., **Die Oberflächenspannung von Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.** (Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. **32**, 532, 1940.)

Die Oberflächenspannung von solchen Mischungen zwischen Zimmertemperatur und dem Siedepunkt unter Atmosphärendruck werden in einem beschriebenen Apparat untersucht. Die Oberflächenspannung nimmt mit steigender Temperatur linear ab. Bei gleicher Temperatur erfolgt die Abnahme mit steigender Alkoholkonzentration rasch bis zu fast 30 Gew.-Proz. und dann allmählicher. Pr.

Vernon, A. A., und B. M. Brown-Kingston, Rhode Island, **Die Veresterung von Benzoesäure mit Äthylalkohol in der Dampfphase.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 534, 1940.)

Von verschiedenen untersuchten und auf Silikagel fixierten Katalysatoren ist TiO_2 am wirksamsten und ergibt 87 Proz. Ausbeute an Äthylbenzoat. Die Ausbeute steigt mit fallender Durchsatzgeschwindigkeit. Jeder Katalysator zeigt eine optimale Veresterungstemperatur im Gesamtbereich zwischen 370 und 450°. Die Apparatur wird beschrieben. Pr.

Forbes, W. C., und H. A. Neville-Bethlehem, Penna., **Katalytische Methoden zur Erhöhung des Gehalts an Ungesättigtheit in fettartigen Verbindungen großer Kettenlänge. Die Dehydrierung von Rizinusöl.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 555, 1940.)

Die Reaktion wird mit zahlreichen Katalysatoren mannigfaltigster Art untersucht und ihr Effekt durch Messung des gebildeten Wassers und durch Bestimmung der Jodzahl nach Wijs ermittelt. Bei Besprechung des Reaktionsmechanismus wird auch erwiesen, daß ein beträchtlicher Teil der Moleküle konjugierte Doppelbindungen aufweist. Alternativ wird die katalytische Dehydrierung der Ölsäure betrachtet. — Verwendet man Kaolin als Katalysator, so braucht man erhebliche Mengen, und die Abtrennung des Kaolins vom fertigen Reaktionsprodukt ist sehr schwer. Jeder Zusatz, der das Kaolin zur besseren Abscheidung bringt, verschlechtert seine katalytische Wirkung. Bei allen sauren Sulfaten ist der katalytische Einfluß auf den Säuregehalt zurückzuführen. Sie scheiden sich aus dem Reaktionsprodukt viel besser ab als Kaolin. Sehr wirkungsvoll ist ein besonderes Wolframoxyd, dessen Darstellung angegeben wird; es ist schwer, dessen letzte Spuren nachher zu entfernen. Pr.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Dobinski, S., **Zur Struktur polierter Metallflächen.** (Physik. Z. **40**, 232, 1939.)

Bei der Untersuchung polierter Metallflächen mit Elektroneninterferenzen ist die Abwesenheit von Sauerstoff in der Oberfläche von Bedeutung. Ausglühen der Oberfläche im Hochvakuum ergibt bei Kupfer Entfernung, bei Eisen dagegen Anreicherung von Sauerstoff in der Oberfläche. K. Hoff.

Plessing, E., **Bemerkung zur vorstehenden Notiz von S. Dobinski.** (Physik. Z. **40**, 233, 1939.)

Da die Elektronenbeugungsaufnahmen für unter Benzol polierte und an Luft polierte Metallflächen gleiche Ringdurchmesser zeigten, bestand die Möglichkeit, daß trotz Luftabschluß durch Benzol eine Oxydation stattgefunden hat. Auch durch Erhitzen im Vakuum (siehe vorstehendes Referat) können nicht immer eindeutige Resultate erhalten werden. K. Hoff.

Reinkober, O., **Die Elastizitätseigenschaften von dünnen Quarzfäden.** (Physik. Z. **40**, 385, 1939.)

Der Elastizitätsmodul von Quarzfäden nimmt mit abnehmendem Fadendurchmesser zu von normal 7000 auf ca. 10—11000 kg/qmm bei 10 μ, wie dies auf Grund der Vorstellungen über den immer stärker hervortretenden Einfluß der Grenzfläche zu erwarten ist. K. Hoff.

Hilsch, R., **Die optische Absorption supraleitender Zinnschichten.** (Physik. Z. **40**, 592, 1939.)

Eine Änderung der Lichtdurchlässigkeit dünner Zinnschichten (30 mμ) von mehr als 1 Promille beim Übergang vom normalen in den supraleitenden Zustand im Spektralgebiet von 380—900 mμ ist nicht festzustellen; ebenso zeigt auch kolloides Pb und Tl in KCl-Kristallen keine Änderung des Absorptionsspektrums bei Heliumtemperaturen. K. Hoff.

Vasíček, A., **Neues Verfahren zur Messung des Refraktionsindex und der Dicke dünner Interferenzhäute auf Glas.** (Physic. Rev. **57**, 925, 1940.)

Durch Herausholen von $PbSO_4$ bedecken sich gewisse Pb-haltige Gläser bei der Behandlung mit verdünnter H_2SO_4 oberflächlich mit einer Haut von Quarzglas. Man kann dadurch Linsen aus weichem Glas schützen oder irisierende Schichten erzeugen. Planpolarisiertes Licht wird von solchen Gläsern in der Hauptsache eliptisch polarisiert. Nur für bestimmte Gangunterschiede an der oberen und unteren Filmgrenze erscheint er planpolarisiert. Messungen mit zwei verschiedenen Wellenlängen lassen Refraktionsindex und Dicke des Quarzglasfilms berechnen. R. E. Lg.

Jayme, G., und M. Harders-Steinhäuser-Darmstadt, **Getreidestroh als Rohstoff zur Herstellung von Papier- und Kunstfaserzellstoffen. II.** (Papierfabrikant **39**, 89, 1941.)

Die hier beschriebenen mikroskopischen Beobachtungen bringen neue Aufschlüsse über die Morphologie der Strohfasern. In der Technik hat man es meist mit Zusätzen von Fasern aus anderen Einjahrespflanzen zu tun. Also wird versucht, auch diese morphologisch und quantitativ zu erfassen.

Man wird die Frage aufwerfen, welchen praktischen Wert derartige mikroskopische Untersuchungen besitzen. — Sie werden uns nicht in die Lage versetzen, über die zu erwartende Festigkeit bestimmte Aussagen zu machen. Die untersuchten Strohzellstoffe besaßen dieselbe morphologische Charakteristik und doch konnten wir an ihnen außerordentlich große Unterschiede hinsichtlich der beim Mahlen entwickelten Festigkeiten feststellen. Die chemische Zusammensetzung, gekennzeichnet durch Pentosan- und Ligningehalt, das Mizellargefüge der in den Zellen vorhandenen Zellulose, bestimmt durch die mehr oder weniger schonende Behandlung beim Aufschluß, der Bleiche und dem Trocknen, sowie das sich durch Wechselwirkung dieser Faktoren ergebende Hydratationsvermögen und die Fibrillierbarkeit werden stets innerhalb gewisser Grenzen die Festigkeitseigenschaften von Zellstoffen gleicher Herkunft entscheidender beeinflussen als die Faserlängenunterschiede. Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn die Faserlängen von Zellstoffen, die von verschiedenen Pflanzen stammen, hinsichtlich ihres Einflusses auf deren Festigkeit und sonstige blattbildende Eigenschaften verglichen werden. R. E. Lg.

Koch, P.-A., **Die Einwirkung von Hitze und von Feuchtigkeit auf die Festigkeit und Dehnung von Glasseide und Glasfasergarn, I, II.** (Mitt. Lehrst. Faserstoffk. Dresden **1**, 6 und 58, 1940.)

Dies ist beachtenswert wegen der Verwendung zur elektrischen Isolation. Bis zu einer bestimmten Temperatur, die bei Glasseide unter 250° C, bei Glasfaser (Garn) bei etwa 320° C liegt, tritt auch bei längerer Erhitzung keine Verminderung der Festigkeit ein. Darüber hinaus sinkt sie beträchtlich auch schon bei kürzerer Wärmewirkung. Im nassen Zustand nimmt die Festigkeit und die an sich geringe Dehnbarkeit ab. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Schröder, W.-Stuttgart, **Über die Umwandlungs- und Reaktionsvorgänge beim Erhitzen von γ-Eisenhydroxyd und Kadmiumkarbonat sowie von stöchiometrischen Gemischen beider, I, II.** (Z. Elektrochem. **46**, 680, 1940 und **47**, 196, 1941.)

Viele Untersuchungen liegen vor über die Umwandlungen feinpulveriger Gemische von 2- und 3-wertigen Metalloxyden im festen Zustand bei steigender Erhitzung. Geprüft wurden nach Abkühlung auf Zimmertemperatur die katalytische Aktivität für Gasreaktionen, die Sorption von Dämpfen und Farbstofflösungen, das Schüttvolumen und anderes. Vor dem röntgenographisch nachweisbaren Auftreten von Spinellen in der Kristallform ließen sich meist zwei Aktivitätsmaxima nachweisen. Das erste ist nach den übereinstimmenden Vorstellungen von W. Jander und G. F. Hüttig (1936) zurückzuführen auf eine „Zwitterverbindung" in monomolekularer Oberflächenschicht, während beim zweiten die Diffusion in die Tiefe begonnen hat, ohne daß es noch zu einer Kristallisation der Verbindung in der sich ausbildenden hochaktiven Reaktionshaut kommt.

Auch bei der Anwendnung auf die im Titel genannten Stoffe zeigen sich wieder Vorteile des Emanierverfahrens von Otto Hahn. Man ist nicht gezwungen, erst abzukühlen, sondern kann schon während des Temperaturanstiegs Feststellungen machen. Und man erfaßt mancherlei, was der Röntgenanalyse noch nicht zugänglich ist.

Die erstere Abhandlung berichtet über Indizierung des γ-Eisenhydroxyds, die zweite über die des als Ausgangsstoff gewählten basischen Kadmiumkarbonats mit Radiothor. Die Abgabe des Adsorptions- und des Konstitutionswassers läßt sich bei beiden unterscheiden. Wenn die EmV-Werte im Gebiete der Entwässerung des γ-Eisenhydroxydgels höher liegen als beim Kadmiumkarbonat, so ist das mit R. Fricke (1937) darauf zurückzuführen, daß das entstandene Eisenoxyd besonders geringe Teilchengröße hat. Em kann also leichter austreten. — Bei den stöchiometrischen Mischungen zeigt das Emanierverfahren an, daß zunächst ein Gemisch der hochaktiven Oxyde entsteht, dann folgt über aktive Zwischenphasen deren additive Vereinigung. Dann Kristallisation des Kadmium-Eisen-Spinells und schließlich dessen Wiederzerfall.

Beim Emanierverfahren ist zu beachten, daß ganz geringe Mengen fremder, vor allem adsorptiv gebundener Stoffe nicht nur durch eine ihrem Eigenleben entsprechende Bremswirkung das EmV des zu Untersuchenden wesentlich verändern könne, sondern überhaupt dessen ganzes thermisches Verhalten durch Veränderung der Rekristallisations- und Reaktionsvorgänge. Dabei wird erinnert an die Feststellung von H. Götte (1937), daß der von allen früheren Beobachtern beim Tempern des Eisenoxyds festgestellte starke Anstieg des EmV, d. h. der sog. „Auflockerungseffekt", durch die aus dem Glase aufgenommene SiO_2 erfolgt. Diese setzt auch die Verglimmtemperatur des α-Eisenoxyds erheblich hinauf. Bei dem hohen Adsorptionsvermögen vieler Oxydhydrate ist hierauf sehr zu achten. R. E. Lg.

Dehlinger, U., und E. Wertz-Stuttgart, **Keimbildung in wässeriger Lösung.** (Ann. Physik [5] **39**, 226, 1941.)

Reinigt man Alaunlösungen von Fremdkeimen, so ergeben die spontanen Keimbildungen in unterkühlten, also übersättigten Lösungen reproduzierbare Werte. Daran werden langfristige Untersuchungen über die metastabile Grenze (W. Ostwald 1902) gemacht.

Kleine Mengen zugefügter kolloider Stoffe wie $Al(OH)_3$ und Gummi verändern den Kristallisationsbeginn nicht, während einige kristallisierende Stoffe wie $NaClO_3$ die Kristallbildung beschleunigen.

Unterhalb einer 520proz. Übersättigung (= 3,83 Mol-Proz.) bildeten sich bei einjährigem Stehen keine Keime. Solche übersättigte Lösungen sind also stabil. Oberhalb dieser Konzentration liegt das metastabile Gebiet. Schütteln und Ultraschall erzeugen unterhalb der metastabilen Grenze keine Keimbildung. Wohl aber beschleunigt Ultraschall ein durch Keimzutragung eingeleitetes Kristallwachstum.

Auf Systeme wie dieses darf man nicht die thermodynamisch-statistische Theorie der Keimbildung in übersättigtem Dampf übertragen, die A. Volmer (Kinetik der Phasenbildung, Dresden 1939) im Anschluß an Gibbs entwickelt hat. Vielmehr wird die Theorie der Keimbildung durch negative Diffusion von Dehlinger weiter durchgeführt. Danach ist die Keimbildung erst bei Konzentrationen möglich, die so hoch sind, daß nicht mehr jedes gelöste Ion seine eigene Wasserhülle besitzt. Zunächst bilden sich an einzelnen Stellen unter dem Einfluß statistischer Schwankungen kleine Konzentrationshäufungen. Unterhalb der Grenzkonzentration werden diese durch die Temperaturbewegung immer wieder aufgehoben. An der Grenzkonzentration selbst bleiben sie lange bestehen, weil der Diffusionskoeffizient hier Null ist. Oberhalb der Grenzkonzentration sind die Anhäufungen einigermaßen stabil. Mit steigender Konzentration werden sie das immer mehr. Aus den durch eine Wasserschicht getrennten Ionen entstehen durch Einzelsprünge Ionenpaare, die durch starke Coulomb'sche Kräfte zusammengehalten werden. Daraus können Gruppen von 3 oder mehr Ionen entstehen. [Bei einem Ersatz des Alauns durch nichtdissoziierende Stoffe wie Harnstoff würden die Verhältnisse vielleicht noch übersichtlicher werden. Ref.]

Dann folgt eine Anwendung der Übersättigungstheorie auf biologisches Gebiet. Wurde versucht, das Aufbauen der Gene und Viren mit einem Kristallisationsprozeß zu vergleichen, so konnte bisher berechtigt die Frage gestellt werden, warum bei den biologischen Reaktionen niemals eine spontane, nichtkatalytische Bildung der genannten hochpolymeren Stoffe aus den kleineren Bestandteilen einträte. „Die vorliegende Untersuchung zeigt nun, daß die Konzentration der spontanen Keimbildungsgrenze dadurch bestimmt ist, daß jedes der in Frage kommenden Komplexe gerade noch eine vollständige Wasserhülle besitzt. Bei großen Komplexen, um die es sich bei organischen Stoffen stets handelt, liegt diese Konzentration außerordentlich hoch, so daß sie unter biologischen Verhältnissen überhaupt nicht mehr vorkommt. Wir haben also bei Lösungen größerer organischer Moleküle oder Radikale überhaupt nicht mit spontaner Kristallisation zu rechnen."

[Der Satz „Jedes Gen nur aus einem Gen" wäre also auf diesem Gebiet zurückzuführen auf den Satz „Jeder (solcher) Kristall nur durch einen Kristall". Ref.] R. E. Lg.

Klement, R., und R. Weber-Frankfurt a. M., Chem. Inst., **Das Verhalten von Hydroxylapatit in Lösungen.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 374, 1941.)

An die Bodenkörperregel von Wo. Ostwald erinnert zuerst die hier festgestellte Tatsache, daß die Löslichkeit in Wasser eine größere ist, wenn mehr Hydroxylapatit als Bodenkörper benutzt wird. Aber es wird darauf hingewiesen, daß neben besonderen Hydrolyseverhältnissen des sehr feinkörnigen Stoffs auch der Umstand dazu beitragen mag, daß bei den Versuchen der Zutritt der Luft-CO_2 nicht ausgeschlossen war. — Bei 40° C zeigt die Löslichkeit des Ca einen starken Tiefpunkt. [Vgl. dazu die $(H_2O)_x$-Theorie von M. Magat, J. Physique (VII) **6**, 179, 1935) und die von ihm vermuteten Beziehungen zu Lebendem. Ref.] Auch in Glykokoll-Lösung, worin die Löslichkeit größer ist wie in Wasser, zeigt sich dieser Kurvenknick.

Die Befunde von W. Pauli (1909) über die Löslichkeitserhöhung des tertiären Kalziumphosphats durch Gelatine waren in zweifacher Hinsicht nicht einwandfrei. Dieses käufliche Phosphat ist ein apatithaltiges Gemisch und die Gelatine enthält Ca und P. Aber auch bei reinem Hydroxylapatit und gereinigter Gelatine (0,01 Proz. Asche) wird die Löslichkeit wesentlich erhöht. Die von A. Rindell (1899), W. Pauli (1929), E. Freudenberg (1924) und W. Davies (1938) angenommene Komplexsalzbildung kommt im Bereich biologischer Ca-Konzentrationen wahrscheinlich nicht in Betracht. — Wurde eine Lösung von Hydroxylapatit in 1proz. Gelatinelösung mit Hilfe einer Cellophanmembran dialysiert, so diffundierten $^2/_3$ der P-Menge, jedoch nur $^1/_3$ der Ca-Menge in die Außenflüssigkeit. Es wird sich um eine elektrostatische Festhaltung der Ca-Ionen durch die negativen Gelatineteilchen handeln. Ob es sich bei der wahrscheinlich verwandten bevorzugten Bindung des Ca an das Knorpelgewebe (R. Schwarz 1924) „um eine wirkliche chemische Bindung des Ca an das Eiweiß handelt oder ob Adsorption angenommen werden muß, war nicht entschieden".

Sowohl in der gewöhnlichen wie auch in der mit 1 Proz. Gelatine versetzten ist ein Kalziumphosphat vorhanden, welches sich auf eingebrachtem festem Hydroxylapatit teilweise ausscheidet, also ihm gegenüber in übersättigter Lösung war. Ebenso verhält sich Pferdeserum. Der Hydroxylapatit der anorganischen Knochensubstanz kann also im Serum nicht aufgelöst werden. — Im folgenden wird gezeigt, daß das Lösevermögen der Milchsäure unter den organischen Säuren besonders groß ist. R. E. Lg.

Yanagihara, A.-Tokio, Inst. phys. chem. Res., **Untersuchung über rhythmische Fällungen, I.** (Bull. Inst. physic. chem. Res. **19**, 1251, 1940.)

Unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen werden rhythmische Fällungen von Silberchromat in Gelatinegallerte erzeugt und mit Hilfe von zwei eingesteckten Pt-Elektroden die Schwankungen der elektromotorischen Kraft während der Schichtbildung und während der Zwischenzeiten mit einen Quadrantenelektrometer bestimmt. — Bei der Einwanderung von $AgNO_3$ in eine reine Gelatinegallerte macht sich an der Diffusionsfront die Ausbildung einer Doppelschicht von Ag^+ und NO_3^- bemerkbar. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Teucher, R., **Über eine objektive spektralphotometrische Messung des Streulichtes von Nebeln.** (Physik. Z. **40**, 90, 1939.)

Verf. beobachtet photographisch die spektrale Zusammensetzung des unter bestimmten Winkeln (zwischen 9—14°) von Nebeln definierter Teilchengröße ausgesandten Streulichts. (Größe der untersuchten Teilchen nach dem Stokes'schen Gesetz aus Fallgeschwindigkeit bestimmt, liegt zwischen 4—12 μ.) Festlegung des Streuwinkels erfolgte durch kegelmantelförmige Lichteinstrahlung mit Hilfe von Ringspalten. Die Ergebnisse ergeben einen relativ verwickelten Zusammenhang zwischen spektralem Intensitätsmaximum und Tröpfchengröße, deren Verlauf theoretisch nur sehr schwierig zu ermitteln ist. Bis 4,25 μ ergab sich Übereinstimmung mit der Theorie, während darüber hinaus das Streulicht mehr nach Blau verschoben ist. Hier tritt die nicht mehr vernachlässigbare Brechungsstreuung auf. Bei einem Streuwinkel von 14° 20′ verläuft das Intensitätsmaximum von 5 μ-violett über 6 μ-rot wieder nach 7 μ-gelb und 8,5 μ-violett. Aus dieser Mehrdeutigkeit der Farbe mit der Teilchengröße ergeben sich naturgemäß Schwierigkeiten für die Bestimmung der Tröpfchengröße aus dem spektralen Intensitätsmaximum des Streulichtes bei heterodispersen Systemen. K. Hoff.

Beck, J., **Konstruktion einer 10 kW-Drehanodenröntgenröhre nebst Versuchen über die Struktur von Salzlösungen.** (Physik. Z. **40**, 474, 1939.)

Verf. beschreibt die Konstruktion einer Hochleistungs-Drehanodenröntgenröhre für Strukturuntersuchungen und gibt einige Ergebnisse von Messungen der Röntgenstreuung konzentrierter Salzlösungen (LiCl, LiBr und RbBr, maximale Konzentration 13,3 mol/Liter). Es zeigt sich, daß bei hohen Konzentrationen keine Analogie zu entsprechend komprimierten Gasen mehr vorhanden ist; man findet Intensitätsmaxima, die denen der entsprechenden festen Salzhydrate gleichen und auf die Bildung von salzähnlichen Komplexen in der Lösung hindeuten. Khoff.

Eyer, H., und A. Rohrmann, Hyg. Inst. d. Militärärztl. Akademie Berlin u. d. Inst. f. Fleckfieberforschg. Krakau (Oberkommando des Heeres), **Zur Frage der Kälte-Hochvakuumtrocknung empfindlicher biologischer Substrate.** (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **122**, 584, 1940.)

Über die Trocknung leicht veränderlicher Eiweißprodukte z. B. Sera, Fermente, insbesondere aber über die Lebendkonservierung empfindlicher Bakterienarten ist in den letzten Jahren fast ausschließlich in Amerika eine große Literatur entstanden. Alle Verfahren basieren auf einer Tiefkühlung mit anschließender Trocknung in hohem Vakuum. Eyer und Rohrmann beschreiben eine mit normalen Laboratoriumsmitteln durchführbare Methode zur Herstellung von Bakterienkonserven von Proteus X 19 Stämmen für die Weil-Felix'sche Reaktion. Bei diesem Verfahren wird durch Zentrifugieren gewonnener Bakterienbrei nach Einfrieren bei etwa —20° in einen Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure gebracht, wobei die Wärmezufuhr zu dem gefrorenen Material durch Ausschalten der Wärmestrahlung mit Hilfe von Aluminiumbronze-Anstrichen und die Wärmeübertragung durch Verwendung einer nicht näher angegebenen Isoliermasse mit kleinstmöglicher

Wärmekapazität ausgeschaltet wird. Nach Anschluß des Geräts an eine gute Vakuumpumpe lassen sich in 24 Stunden 40 bis 50 g Feuchtsubstanz trocknen. Auf die gleiche Weise kann man Organstücke kleiner Laboratoriumstiere konservieren. Die Agglutinationsproben unter Verwendung von Aufschwemmungen aus gefrorenem Bakterienmaterial ergaben der Verwendung einer Frischstammaufschwemmung gegenüber gleiche Resultate. Über die Lagerungsfähigkeit der Präparate sind keine Angaben gemacht. H. K.

Ardenne, M. v., H. Friedrich-Freksa und G. Schramm, K.-W.-I. f. Biochem. Berlin-Dahlem u. Labor. von Ardenne, Berlin-Lichterfelde-Ost, **Elektronenmikroskopische Untersuchung der Präzipitinreaktion von Tabakmosaikvirus mit Kaninchenantiserum.** (Arch. ges. Virusforschg **2**, 80, 1941.)

Tabakmosaikvirus mit einem Molekulargewicht von 23000000 und einer Länge der Einzelteilchen von etwa 200 mμ wird als Antigen Kaninchen injiziert. Frühestens nach einer Woche wird das Antiserum gewonnen. Beim Vermischen von $^1/_{10}$ ccm unverdünntem Antiserum mit 1 ccm Viruslösung einer Konzentration von 10^{-3} g/ccm, erhält man augenblicklich eine Trübung und später ein voluminöses Präzipitat. Bei einer Viruskonzentration von 10^{-5} g/ccm erhält man bei Stehen über Nacht nur noch einen geringen Bodensatz, bei einer Konzentration von 10^{-6} g/ccm keine Ausfällung. Verschiedene Kontrollen, darunter Viruslösung + Serum von normalem Kaninchen, zeigten keine Trübung. Im elektronenmikroskopischen Bild, das nach Auftrocknung der Mischung unter Verwendung des Objektträgervibrators nach von Ardenne gewonnen wird, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Virusteilchen zu erzielen, erhält man Bilder aggregierter Tabakmosaikvirusteilchen. Charakteristisch ist die netzförmige Verflechtung der Teilchen und ihre unscharfe Begrenzung. Die vom Kaninchen gebildeten Antikörper gegen das Tabakmosaikvirus dürften ein Molekulargewicht von 135000 haben, während die Grenze der Darstellbarkeit von Eiweißteilchen unter den vorliegenden Bedingungen bei einem Molekulargewicht von 500000 liegt. Versuche mit Antikörpern von einem Huftier, deren Molekulargewicht von annähernd 1000000 vielleicht elektronenmikroskopisch ihre Darstellung gestattet, sind beabsichtigt. Wenn man vor der Auftrocknung des Virusantikörpergemisches eine Fixation mit Osmiumtetroxyd vornimmt, so erhält man wesentlich schärfere Bilder. Die netzförmige Struktur tritt noch erheblich deutlicher hervor. Bei der Osmiumbehandlung von Tabakmosaikvirusteilchen nach Normalserumzusatz zeigen sich elektronenmikroskopisch eigenartige knötchenförmige Verdickungen an den Virusteilchen. Vielleicht handelt es sich um Serumeiweiß, das durch die Osmiumfixation gerade noch zur Darstellung gelangt. H. K.

Tischer, J., und E. Illner-Tetschen-Liebwerd, **Adsorptive Trennungen am Bienenwachs mit einem Ausblick auf ihre praktische Anwendung.** (Fette u. Seifen **47**, 578, 1940.)

Für die Lösung in Benzin wird bei der chromatographischen Trennung Al_2O_3 als Adsorbens benutzt. Am wenigsten wandern die freien hochmolekularen Säuren, die sich in 8 Banden ablagern. Weiter ziehen die Wachsester, dann die hochmolekularen Wachsalkohole. Am weitesten wandern die Kohlenwasserstoffe. [Ob hier und in anderen Fällen immer adsorptive Bindung vorliegt, erscheint noch fraglich. Ref.] R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Schneider, R.-Halle a. d. S., **Die Beweglichkeit und Verteilung von Kali und Phosphorsäure im Ackerboden bei Vorhandensein einer verdichtenden Zwischenschicht (Pflugsohle).** (Kühn-Arch. **54**, 227, 1940.)

Die Diffusion dieser Nährsalze ist im Ackerboden viel zu langsam, um sie bei oberflächlicher Anbringung bis zu den Pflanzenwurzeln zu bringen. Die klimatischen Verhältnisse in Deutschland bringen eine abwärts gerichtete Bewegung des Wassers im Boden, wobei die Salze mitgeführt werden. Im Gegensatz zum Salpeter findet aber bei Kali und Superphosphat eine starke Hemmung dieser Bewegung dadurch statt, daß sie vom Boden festgehalten werden. Für Kali war das schon 1860 von E. Peters festgestellt. In schwerem Ackerboden dringt er nicht tiefer als 25 cm.

Die Pflugsohle, d. h. eine durch das Pflügen herbeigeführte Verdichtungsschicht, ist als ein Strukturfehler zu bezeichnen. Dort staut sich das niedersinkende Wasser, wodurch die Absorption dieser Nährsalze verstärkt wird. Auflockerung der Pflugsohle läßt Kali in größere Tiefen dringen, Phosphorsäure dagegen nicht. R. E. Lg.

Murawski, H.-Breslau, **Die „Blasenzüge" des Steinheim-Dietesheimer Basaltvorkommens.** (Geol. Rdsch. **30**, 659, 1939.)

Neben den senkrecht aufsteigenden Blasenzügen [älteres Schrifttum in „Geolog. Diffusionen" Dresden 1913, S. 113 des Ref.] finden sich horizontale Bänderungen von Blasenzügen, die eine andere Deutung erforderten: Der Lavastrom breitete sich über einen an feuchten Tonen und moorigen Flächen reichen Untergrund aus. Durch die Verdunstung des Bodenwassers bilden sich schaumige Laven-Unterteile. In den Hohlräumen kann es wegen der günstigen Raumbedingungen zu Entglasungen, zur Bildung von Titaneisen-Kriställchen usw. kommen. [Für die in Abb. 5 und 6 abgebildete konzentrisch schalige Absonderung mehrerer Blasenreihen in der Vesuv-Lava ist wohl eine andere Deutung notwendig. Auch in Kunsteisblöcken findet man oft diese Anordnung. Ref.] R. E. Lg.

v. Wolff, F.-Halle a. d. S., **Das Gesetz des Vulkanismus.** (Nova Acta Leopold. N. F. **8**, 591, 1940.)

Die Gase sind im silikatischen Magma des Herdes gelöst. Beim Aufsteigen im Schlot tritt durch Druckentlastung Entgasung ein. Das Magma wird zweiphasisch: Eine Emulsion von komprimiertem Gas in der Silikatschmelze. (In einem Kubikzentimeter einer porenreichen Hawailava fand Daly 200 Gasblasen von 1 mm r, was einem Gasgehalt von 84 Proz. entspricht.)

Mit steigendem Gasgehalt sinkt die Viskosität. Die Verhältnisse sind für die Gasemulsion verwickelter als für Flüssigkeiten, weil im Gegensatz zu letzteren die Viskosität der Gase mit steigender Temperatur zunimmt. Außerdem besteht für das Gas Unabhängigkeit vom Druck. Der Auftrieb der „gespannten Magmen" (d. h. mit einem Gehalt an komprimierten Gasen) erfolgt im Schlot mit zunehmender Entgasung mit immer größerer Geschwindigkeit. R. E. Lg.

Lange, E.-Erlangen, **Voltapotentiale an H_2O-Phasen als Quelle der Gewitterelektrizität.** (Meteorolog. Z. **1940**, 429.)

W. Findeisen (1940) hatte die Deutung versucht: Von wachsenden Graupelkörnern werden negativ geladene Eissplitter abgerissen. Die Graupeln bleiben positiv geladen zurück.

Lange erinnert daran, daß sich bei Systemen, die aus einer festen und einer flüssigen Phase bestehen, die mit der Ausbildung eines Volta- und Galvanipotentials verbundene elektrochemische Doppelschicht außer in einer Ionenadsorption auch in einem elektrokinetischen Potential äußern kann. F. Fairbrother (1928) hat gezeigt, daß eine Schmelze gegenüber dem gleichen festen Stoff negativ ist. Gleiches ist möglich beim Zusammentreffen verschiedener Kristallflächen des gleichen Kristalls. Bei den „staubelektrischen" Erscheinungen handelt es sich um das Nebeneinanderliegen verschieden großer Teilchen.

Voltapotentiale sind bei den H_2O-Phasen möglich zwischen 1. Eis und Wasser, 2. zwischen verschiedenen Modifikationen des Eises und 3. zwischen kristallographisch verschiedenen Kristallflächen eines Einkristalls von Eis.

Zu 1. gehörig kann der Befund von Faraday (1843) gedeutet werden, daß auf Eis auftreffende Wassertröpfchen mit negativer Ladung abprallen, während das Eis positiv geladen zurückbleibt. 2. Sei weniger wahrscheinlich, obgleich Lange der Annahme von 8 Eisenmodifikationen zuneigt. Zu 3. wird durch neue Laboratoriumsversuche gezeigt, daß sich tatsächlich Voltapotentiale zwischen bereiften und nichtbereiften Eisoberflächen ausbilden. Um zu den in der Natur beobachteten ungeheuer vergrößerten Spannungen zu kommen, muß natürlich noch anderes, z. B. das schnelle Absinken der Graupelkörner hinzukommen. [Dabei entsteht dieser Lenard-Effekt aber wieder durch ein Abreißen. Ref.]

R. E. Lg.

Déverin, L.-Lausanne, **Die oolithischen Eisenmineralien des Doggers der schweizer Alpen.** (Mat. Géol. Suisse, Sér. Géotechn. **8**, 101, 1940.)

Es werden Gründe gegen die Ansicht angeführt, daß diese Oolithe eine gallertartige Vorstufe gehabt hätten. Sie sind von Anfang kristallin gewesen. Kalkbruchstücke von Organismen wurden durch Eindringen von SiO_2, Fe- und Mg-Verbindungen in Chamosit verwandelt. Das ist auch daran zu erkennen, daß der Kern meist eisenärmer ist als die geschichtete Rinde. [Das nachträgliche Eindiffundieren kann die Schichtung schaffen. Ref.] R. E. Lg.

Norton, F. H., und S. Speil, **Gebänderte Opale.** (J. Amer. ceram. Soc. **21**, 379, 1938.)

Wurden gebänderte Opale gepulvert und im Wasser verteilt sedimentieren gelassen, so stellte sich wieder gleiche Bänderung ein. [Vielleicht besteht die Möglichkeit, daß hier der von Uri Lloyd, Kolloid-Beih. **8**, 206, 1916, beschriebene Effekt vorliegt. Es ist auch in Rechnung zu setzen, daß sich bei der Sedimentierung verschieden schwerer Teilchen leichtere mit dem Wasser, das unten verdrängt wird, hochgetrieben werden. Es kann dieses dem Auftrieb durch die Wärme beim Lloyd-Versuch entsprechen. Ref.]

R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Györffy, B.-Tihany, **Der Wirkungsmechanismus des Kolchizins.** (Arb. Ungar. biol. Forschungsinst. **12**, 330, 1940.)

Sammelbericht über die Herbeiführung von Chromosomenanhäufung in Pflanzenzellen. — Kolchizin verhindert die Ausbildung der Spindel. Da nun die gespaltenen Chromosomen in derselben Zelle zusammenbleiben, erreicht man Verdoppelung des Chromosomensatzes in einer Zelle. Die darauf folgenden Teilungen dieser tetraploiden Zellen werden bei weiterer Kolchizineinwirkung im gleichen Sinn beeinflußt, so daß man in wenigen Zellteilungsgenerationen sehr hohe Chromosomenanhäufungen erhalten kann.

R. E. Lg.

Popoff, M.-Sofia, **Über die Zellstimulierung.** (Scientia **35**, 56, 1941.)

Verminderung der Lebensvorgänge beim Altern tritt ein, weil die Teilchengröße der Zellkolloide zunimmt. Damit werden die Oxydationsvorgänge vermindert. Die zur Zellstimulierung in der Pflanzenzüchtung brauchbaren Stoffe müssen nicht nur oxydationsfördernd wirken, sondern auch die Teilchengröße der Zellkolloide herabsetzen. Dazu gehören auch jene, welche eine Parthenogenese ermöglichen. Letztere ist deshalb nur als Sonderfall der Zellstimulierung anzusehen. R. E. Lg.

Brien, P.-Brüssel, **Der Ursprung der reproduktiven Zellen bei den Tieren.** (Scientia **35**, 62, 1941.)

Verwerfung der von Nussbaum 1880 aufgestellten Lehre von ihrer Sonderstellung. Die später in fester Form in den Kernen sich anreichernden Nukleine finden sich sowohl bei sexuell wie bei asexuell sich vermehrenden Tieren zuerst als Pentosenukleinsäuren im Zytoplasma und bedingen dessen Basophilie und starke Anfärbbarkeit mit Pyronin. Durch Verdauung mit dem Pankreasferment wird diese Anfärbbarkeit vernichtet. R. E. Lg.

Dyckerhoff, H., F. Biedermann und H. Marx-München, **Das Gerinnungssystem des Plazentarblutes.** (Z. ges. exp. Med. **107**, 543, 1940.)

Ein Vorschlag von F. Spirito hätte dazu verleiten können, einen Zusatz des angeblich nicht gerinnenden Plazentarblutes zu benutzen, um das Gerinnen des Transfusionsblutes zu verhindern. Wegen seines geringen Gehaltes an Fibrinogen und Thrombin gerinnt Plazentarblut tatsächlich langsamer. Es enthält jedoch keine gerinnungshemmenden Stoffe, welche die Gerinnung des Kreislaufblutes verzögern könnten. R. E. Lg.

Dyckerhoff, H., und R. Marx-München, **Über Blutzerfallsgifte und ihre Bedeutung für Bluttransfusion und Blutkonservierung.** (Z. ges. exp. Med. **108**, 363, 1940.)

Wird das Blut vor der Transfusion eine Zeitlang aufbewahrt, so muß es durch Defibrinieren oder durch Zusätze an der Gerinnung gehindert werden. Von letzteren wirkt Liquemin in geringster Menge. Von Neodymazetat und Natriumzitrat wird am meisten gebraucht. — Bei dieser indirekten Transfusion ist darauf zu achten, daß sich bei dem mit der Aufbewahrungszeit ansteigenden Zellzerfall giftige Stoffe bilden. Sie sind wahrscheinlich verwandt mit dem „Frühgift" beim Zerfall von Muskelzellen. Bei den Tierversuchen haben sie Todesfälle verursacht.

R. E. Lg.

Schönholzer, G.-Bern, Med. Klin., **Über die Flockung der löslichen Aorteneiweißstoffe durch Ammoniumsulfat unter normalen und pathologischen Bedingungen, I—IV.** (Dtsch. Arch. klin. Med. **186**, 27, 40, 239 und **187**, 33, 1940.)

Annahme, daß das Primäre bei der Alterung und der Atheromatose der Gefäßwände in einer Umwandlung vorhandener Eiweißkörper zu suchen sei. Das betrifft auch das Auftreten hyaliner und mukoider Stoffe. Eine Imprägnation brauche also nicht angenommen zu werden. Die gröberwerdenden Eiweißteilchen adsorbieren stärker Kalk, Cholesterin und Cholesterinester als Folgeerscheinung.

Von den löslichen Eiweißen der Aorta eines normalen Kaninchens haben 61 Proz. einen solchen Dispersitätsgrad, daß sie von 30proz. Ammonsulfatlösung gefällt werden. (50proz. Lösung fällt 77 Proz.) Bei experimenteller Sklerose durch Adrenalin, künstliche Hypertonie oder Fütterung mit Vitamin D steigt der fällbare Anteil. Als Ursache wird Verminderung des Säftedurchtritts angenommen.

Die ähnlichen Veränderungen, welche Verfütterung mit Cholesterin (das nur in Öl gelöst wirksam ist) herbeiführt, werden gedeutet durch Dämpfung der Schilddrüsenfunktion, dadurch Herabsetzung der Gewebeaktivität, dadurch Vergröberung der Eiweißteilchen. Auch nach Kastration ist ein Umweg anzunehmen. R. E. Lg.

Strain, H. H.-Kopenhagen, Carlsberg Lab., **Ausziehen von Proteinen und proteolytischen Enzymen aus Hefe.** (Enzymologia **7**, 133, 1939.)

Es war bekannt, daß dieses bei lebenden Zellen nicht möglich ist. Vorhergehende Autolyse oder Verwendung von Alkali mußte hinzukommen, um auch bei toten Zellen den sonst geringen Auszug zu erhöhen. Deshalb hatte Willstätter angenommen, die Enzyme seien an die vorher unlöslich gewesenen Teile der Zelle gebunden. Bamann (1938) unterschied die Lyoenzyme, die leicht, und die Desmoenzyme, die schwer den frisch getöteten Zellen entzogen werden können.

Strain bestätigt, daß die unverletzte Zellwand auch der abgetöteten Hefezellen kaum Durchlässigkeit für Proteine und proteolytische Enzyme besitzt. Werden die Zellwände der mit Toluol abgetöteten Zellen durch Verreibung mit Sand zerrissen, so gelingt der Auszug leicht mit Wasser. 50 Proz. der darin enthaltenen Proteine gehen auch bei Verhinderung einer Autolyse in Lösung. Es wird vermutet, daß die proteolytischen Enzyme in leichter Bindung an den löslichen Proteinen hängen.

Autolyse kann nicht verhindert werden durch oxydierende Mittel. Die Autolyse der Hefe muß deshalb durch andere Enzyme bedingt sein als die der Papaingruppe.

Die jetzt herstellbaren konzentrierteren Lösungen der Proteine und Enzyme ließen es aussichtsreich erscheinen, zu der so oft behaupteten Synthese in vitro aus den Autolysaten zu kommen. Die Versuche sind jedoch fehlgeschlagen. Mehrfach ist behauptet worden, durch Oxydation von verdautem Protein seien unlösliche Produkte entstanden. Auch das fand hier keine Bestätigung. „Die ganze Frage der Proteinsynthese in vitro ist in einem höchst konfusen und nichtzufriedenstellendem Zustand". Zum Teil beruht das auf Irreführungen, die dadurch möglich sind, daß manche hydrolytische Spaltprodukte weniger löslich sind als das ganze Proteinmolekül. Oder weil Zugabe von Zuckern gewisse Aminosäuren aus der Lösung verschwinden lassen können, ohne daß sich Peptidbindungen eingestellt haben. Auch aus den Versuchen mit Hefeautolysaten geht hervor, daß die Gegenwart von Zuckern zu Irreführungen Anlaß geben kann. R. E. Lg.

Strain, H. H., und K. Lindestrom-Lang-Kopenhagen, **Oxydation von papainverdauter Wolle.** (Enzymologia **7**, 141, 1939.)

Wenn hierbei auch Produkte entstanden, die in Trichloressigsäure unlöslich waren, so wird dieses doch nicht auf die Bildung von Peptid-Bindungen zurückgeführt. Nicht nur beim Keratin, sondern auch bei manchen anderen Verbindungen bringt der Übergang der SH- in die SS-Gruppe eine Verminderung der Löslichkeit im Wasser. (Übergang von Zystin in Zystein.) Die SS-Brücken werden zur Bildung größerer Moleküle führen.

(Die Autoren, ebenda **7**, 239, erhielten auch keine Synthese aus Fibrinabbauprodukten, als sie diesbezügliche Angaben von M. E. Maver und C. Voegtlin, ebenda **6**, 219, 1939, nachprüften.) R. E. Lg.

Brock, N., H. Druckrey und H. Herken-Berlin, Pharmakol. Inst., **Über Kerngifte und Zytoplasmagifte.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **193**, 679, 1939.)

Da die Atmung sich im Zytoplasma abspielt, während die Aufgabe der Kerne in der Hauptsache ihre Teilung ist, kann man Zytoplasma- und Kerngifte durch die Untersuchung unterscheiden, ob sie das eine oder andere hemmen. Kolchizin, welches die Kernteilung rasch stoppt, beeinflußt die Atmung nicht. Bei Veratrin ist es umgekehrt. Viele andere Stoffe wirken auf beides, Säuren allgemein mehr auf das Zytoplasma, Basen mehr auf den Kern. R. E. Lg.

Heim, F.-Marburg a. d. L., **Allergie und vegetatives Nervensystem.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exper. Path. Pharm. **196**, 51, 1940.)

Bereits zweimal (ebenda **192**, 276, 1939 und **195**, 59, 1940) hat Heim auf die Bedeutung kolloidchemischer Vorgänge auf die Wirksamkeit des humoralen Überträgers der Vaguswirkung, d. h. des Azetylcholins hingewiesen. So verzögert seine Adsorption an Eiweiße seine Diffusionsfähigkeit und verstärkt dadurch seine Wirksamkeit, da Azetylcholin ein Potentialgift ist, d. h. nur dann wirkt, wenn seine Konzentration innerhalb der Zelle und in ihrer Umgebung verschieden ist. —

Es ist überraschend, was alles jetzt mit der Allergie in Zusammenhang gebracht wird: Ekzem, Serumkrankheit, Asthma bronchiale, bestimmte Formen des Kreislaufschocks, der paroxysmalen Tachykardie, von gastrointestinalen Störungen, Migräne, Rheuma usw. Immer reagiert dabei das Bindegewebe mit Entzündung, Verquellung und Permeabilitätsstörung. Die bei den allergischen Erkrankungen beobachteten Tonussteigerungen sind durch Vaguswirkungen bedingt, die wie gesagt, durch das Azetylcholin vermittelt werden. Die Erweiterung der Gefäße in den verschiedenen Schleimhäuten hat eine erhöhte Permeabilität derselben zur Folge. Dadurch wird die sekretorische Tätigkeit der Drüsen der betreffenden Schleimhäute erhöht.

Heim betont stark, daß sich das Krankheitsbild erst bei einer Reinjektion des erregenden Stoffes ent-

wickelt, daß also eine Antikörperbildung hinzukommt. „Das Wesen der durch die Antikörper—Antigenreaktion hervorgerufenen Erregbarkeitssteigerung besteht nach unserer Auffassung darin, daß durch die Vereinigung von Antigenen mit den zellständigen spezifischen Antikörpern wahrscheinlich infolge elektrischer Entladungsvorgänge der eukolloide Zustand in den Zellgrenzflächen gestört wird. Da es sich dabei um physikalisch-chemische Vorgänge handeln muß, die der in vitro beim Zusammenbringen von spezifischem Antigen mit antikörperhaltigem Serum stattfindenden Präzipitation qualitativ gleichen müssen, aber quantitativ weniger stark sind, so ist in erster Linie zu denken an eine Verminderung des Quellungszustandes und einer damit einhergehenden Abnahme des Dispersitätsgrades der Zellgrenzflächenkolloide. Derartige Zustandsänderungen in den Zellgrenzflächen bedingen eine Abnahme der Zellmembrandurchlässigkeit. Dadurch werden an den Zellgrenzflächen Bedingungen geschaffen, die die Wirkung des Vagusüberträgerstoffes Azetylcholin, weil es an den Zellgrenzflächen zur Ausbildung eines steileren Azetylcholinkonzentrationsgefälles kommt. Je höher aber letzteres, um so stärker die Wirkung des Überträgerstoffes auf die Erfolgsorganzelle.“ — Dafür werden Belege erbracht. R. E. Lg.

Simesen, M. H.-Kopenhagen, Pharmakol. Inst., **Untersuchungen über die Verteilung der Sulfonilamide im Blut.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **197**, 12, 1940.)

Im Menschenblut haben Azetylsulfonilamid und Albuzid eine größere Affinität zu den Blutkörperchen. Azetylsulfopyridin und Azetyluliron haben eine geringere Affinität wie die entsprechenden freien Verbindungen. Azetylsulfothiazol und Sulfothiazol haben gleiche Affinität. Im Kaninchenblut haben die azetylierten Verbindungen die gleiche oder geringere Affinität zu den Blutkörperchen wie die freien Verbindungen. Außer dem Uliron haben die Sulfonilamide geringere Affinität zu den Blutkörperchen des Kaninchens wie zu denen des Menschen. Es wird vermutet, daß die Unterschiede durch verschiedenes Adsorptionsvermögen der Blutkörperchen bedingt sind. Das wird mit der Beobachtung von H. L. Size (1939) in Beziehung gebracht, wonach bei abnehmender Konzentration von Sulfonilamid die Konzentration in den Blutkörperchen relativ größer ist. R. E. Lg.

Oisi, B.-Sendai, **Studien über den Eiweißaustausch zwischen Erythrozyten und Plasma, I, II.** (Tohoku J. exp. Med. **38**, 399 und 419, 1941.)

Dieser Austausch ist weniger untersucht wie der zwischen Plasma und Gewebe. Magaki (1907) fand nach Blutverlust eine Abgabe von Eiweiß durch die Erythrozyten, Petrányi (1933) eine Zunahme in diesen nach Nahrungsaufnahme. Bei Versuchen in vitro sah Scott (1915) einen Übertritt von Eiweiß in Plasma bei Zugabe von iso- oder hypertonischen Salzlösungen, während Glukose das Umgekehrte bewirkte.

Oisi findet beim Kaninchen nach Infusion von hypertonischer Glukoselösung in den Erythrozyten eine Zunahme von Hämoglobin, Cl und Rest-N, während Gesamt-N, Albumin-N und Globulin-N abnehmen. Im Plasma ist es (natürlich abgesehen vom Hämoglobin) umgekehrt. R. E. Lg.

Fischer, H.-München, **Fortschritte der Chlorophyllchemie.** (Naturwiss. **28**, 501, 1940.)

Die zuerst überraschende Vorstellung, daß sich der kolloide Pflanzenfarbstoff, das magnesiumreiche Chlorophyll, aus dem kolloiden Blutfarbstoff, dem eisenreichen Hämin entwickelt hat, wird stark gestützt durch die Tatsache, daß sich Hämin in vielen Pflanzen hat nachweisen lassen. R. E. Lg.

v. Bertalanffy, L.-Wien, **Der Organismus als physikalisches System.** (Naturwiss. **28**, 521, 1940.)

Die physikalische Chemie beschränkt sich auf die Behandlung geschlossener Systeme, d. h. solcher, in welche während der Umsetzung nichts von außen hereinkommt und nichts verschwindet. Im Organismus handelt es sich um offene chemische Systeme. Es wird gezeigt, daß auch diese teilweise einer Berechnung zugänglich sind. Unter den Beispielen sind einige kolloidchemisch bedeutsam:

N. Rashevsky (1938) ließ in Tröpfchen von außen andere Stoffe eindiffundieren. Die im Innern entstandenen Reaktionsprodukte diffundierten hinaus. Es ergab sich, daß eine Beständigkeit nur vorhanden war, wenn die Tröpfchen die Größe wirklicher Zellen hatten. An wachsenden Tröpfchen beobachtete er eine Teilung.

Die Penetrationsmodelle von Osterhout (1933), bei denen das Eingedrungene im Innern ohne Salzbildung verschwindet, können zu Vorgängen im Verdauungskanal in Beziehung gebracht werden. Die darin entstandenen Spaltprodukte müssen wegdiffundieren. Die im Endosperm vieler Pflanzensamen gespeicherte Stärke wird nur dann in lösliche Produkte umgewandelt, wenn letztere von den anderen Pflanzenteilen weggeleitet werden. Der Stärkeabbau in einem isolierten Endospermteil beginnt nach Pfeffer und Hansteen dann wieder, wenn man ein Gipssäulchen damit in Zusammenhang bringt, durch welche der Zucker in Wasser abdiffundieren kann. Hat sich das Wasser zu sehr mit Zucker angereichert, so hört der Stärkeabbau auf. R. E. Lg.

Pohlmann, R., **Über die Absorption des Ultraschalls im menschlichen Gewebe und ihre Abhängigkeit von der Frequenz.** (Physik. Z. **40**, 159, 1939.)

Absorptionsmessungen ergaben bei 800 kHertz Halbwertsdicken für Muskulatur = 3,6 cm und Fett = 6,9 cm; bei 2400 kHertz 1,5 cm für eine fettdurchsetzte Muskelschicht. Die Absorption ist verhältnismäßig gering und liegt in der Größenordnung homogener Flüssigkeiten. Gewisse Abweichungen können eventuell auf eine interzellulare Kavitation schließen lassen. K. Hoff.

Heringa, G. C., W. F. Leyns und A. Weidinger-Amsterdam, **Über die Wasseradsorption der Kornea.** (Acta neerland-Morpholog. **3**, 196, 1940.)

Es ist bekannt, daß die gewöhnliche Klarheit und die krankhafte Trübung der Hornhaut des Auges durch die Höhe des Wassergehaltes bedingt ist. E. Hertel und F. P. Fischer (1933) haben physikalisch-chemische und Röntgen-Untersuchungen hierüber gemacht. Sie rechneten damit, daß die normale Schwellung nur vom Kollagen abhänge. Nun sind aber neben 80 Proz. Kollagen noch 20 Proz. Mukoid darin enthalten, was vielleicht nicht vernachlässigt werden darf.

Mit 0,02 Proz. KOH wurde die Hornhaut von Kuhaugen vom Mukoid befreit und diese mit unbehandelter verglichen. Nachdem sie einen Monat lang in Gefäßen mit verschiedenem relativem Dampfdruck (= h) aufbewahrt worden waren, wurde die Veränderung ihres Wassergehaltes durch Wägung festgestellt. Die unbehandelte nimmt mehr Wasser auf als die mukoidfreie. Röntgendiagramm und Anderes sprechen dagegen, daß dieses auf eine Veränderung des Kollagens durch die Alkalibehandlung zurückzuführen ist.

Es wird angenommen, daß bei h + 0,8 die Quellung des Kollagens vorwiegend eine intramizellare ist, bei h = 0,8 intermizellar. Überlagert wird das erheblich durch die Quellung des Mukoids. R. E. Lg.

v. Studnitz, G.-Halle a. d. S., **Grundvorgänge des Sehens.** (Nova Acta Leopold. N. F. **9**, 53, 1940.)

Der kolloidchemische Anteil ist teilweise recht alt: Der Sehpurpur ist in den Stäbchen der Retina hinter einer neurokeratinösen Membran, die seine Reingewinnung schwierig machte. W. Kühne gelang es 1879, diese Membran durch gallensaure Salze zu sprengen und dadurch den Sehpurpur zu befreien. Aus spektraloptischen Gründen hat man später die gallensauren Salze meist durch Digitonin ersetzt.

Kühne fand Wasserlöslichkeit des Sehpupurs. Da aber Dialysierbarkeit fehlte, rechnete er ihn zu den Kolloiden.

Kühne vermutete einen Aufbau aus zwei Bestandteilen. In dem einen vermutete er ein Protein. A. C. Krause hat das 1937 bestätigt: $^3/_4$ sind Protein, etwa $^1/_4$ ein Lipoid.

Eine Zeitlang ist man durch anfangs verlockende Deutungsversuche von G. Wald (1937) in bezug auf den zweiten Bestandteil irregeführt worden: Karotincharakter (wegen der roten Färbung), Beziehungen zu Vitamin A (Nachtblindheit bei seinem Fehlen) usw. v. Studnitz stürzt die Anschauungen von Wald dadurch: Der zweite Anteil wird erst rot, wenn er sich mit dem kolloiden Träger „dem Protein vereinigt". Und Wald hat ohne membransprengende Mittel isoliert, dadurch die farbigen Ölkugeln der Retina und Anderes mit in seine Extrakte gebracht.

Über den Chemismus der Regenerierbarkeit des Sehpurpurs hat hauptsächlich v. Studnitz gearbeitet: Der Ersatzstoff wird von den farbigen Ölkugeln geliefert. Erst durch Vereinigung mit dem kolloiden Träger, dem Protein, entsteht die rote Farbe und zugleich die (kolloide) Wasserlöslichkeit.

Das seit 1877 bekannte Sauerwerden der belichteten Netzhaut hat 1922 durch Lange und Simon die Deutung gefunden: Es entsteht Phosphorsäure. [Aus dem Phosphatidgehalt des Sehpurpurs? Ref.] v. Studnitz wies 1937 nach, daß reine Stäbchennetzhaut (Meerschweinchen) die p_H-Änderung nicht gebe. Sie muß also an den photochemischen Zerfall des Zapfeninhalts gebunden sein. Es ist naheliegend, an eine kolloidchemische Deutung der durch die Säuerung bedingten Verlagerung der Netzhautelemente und des Retinapigments in der Netzhaut der niederen Wirbeltiere zu denken. v. Studnitz hat grundsätzlich wichtige Grundlagen hierfür geschaffen, indem er durch Säureinjektion in das dunkeladaptierte Auge entsprechende Verlagerungen hervorbrachte.

[Ein älterer Deutungsversuch — vgl. R. E. Liesegang „Monismus" 1892, 52 — verglich das mit der Aktinoelektrizität von Quarz und Turmalin. Die Bestätigung der kristallinen Struktur mancher organischer Baustoffe der Lebewesen ist erst später erfolgt. p_H-Änderungen bringen Änderungen der Ladung der Eiweißstoffe. Das kann eine Brücke bilden zwischen den beiden Auffassungen. Ref.] R. E. Lg.

Timoféeff-Ressovsky, N. W.-Berlin-Buch, **Eine biophysikalische Analyse des Mutationsvorganges.** (Nova Acta Leopold. N. F. **9**, 209, 1940.)

Aus dem sehr inhaltsreichen zusammenfassenden Vortrag kann hier nur das berücksichtigt werden, was Beziehungen zur Kolloidlehre andeutet: Besteht die Mutation in der Änderung einer physikochemischen Einheit, so muß das Gen selbst (oder sein wesentlichster Teil) ebenfalls eine physikochemische Einheit darstellen: „ein großes Molekül, eine Mizelle, einen weitgehend autonomen Teil einer Mizelle oder eine in sich weitgehend abgeschlossene kristallähnliche Struktur". Er landet bei kolloider Größenordnung, ähnlich wie beim Virus.

Bei Betrachtungen über den Mechanismus der Reduplikation heißt es: Die Vorstellung, daß bestimmt gebaute, wahrscheinlich sehr große Moleküle oder Mizellen neben sich identische aufbauen können, ist durchaus nicht weniger plausibel als die Vorstellung, daß diese Funktionen von komplexen, multimolekularen, zusammengesetzten, deshalb aber amorpheren Stoffteilchen ausgeübt werden. Timoféeff erwartet auch Aufschlüsse aus „der theoretischen Entwicklung physikalischer Modelle der Reduplikation von Molekülen".

Zu der Untersuchungsart von Caspersson wird ein Bedenken wegen der submikroskopischen Kleinheit der Gene geäußert. — Die an sich wichtigen Arbeiten von Kühn (1937) haben noch keinen Aufschluß darüber gebracht, in welchen Beziehungen die genbedingten Wirkstoffe zu den Genen selbst stehen. R. E. Lg.

Kreuz, J.-Wien, Pflanzenphysiol. Inst., **Der Einfluß von Kalzium- und Kaliumsalzen auf die Permeabilität des Protoplasmas für Harnstoff und Glyzerin.** (Österr. bot. Z. **90**, 1, 1940.)

Harnstoff tritt in Tradescantia elongata nicht rascher ein wie Glyzerin, in viele andere Pflanzen dagegen viel rascher, z. B. Mentha aquatica 130mal so rasch. Bei letzterer wird der Eintritt des Harnstoffs stärker durch $CaCl_2$ oder Traubenzucker gehemmt. R. E. Lg.

Hunter, F. R., und W. J. Banfield-Kingston, USA., **Die Wirkung der Quellung auf die Respiration der Erythrozyten.** (J. gen. Physiol. **24**, 297, 1941.)

Daß eine solche Wirkung nicht vorliege, war von einigen Forschern bereits festgestellt worden. Sie hatten mit Erythrozyten gearbeitet, die vorher gequollen waren. Hier wird die Quellung während der Respirationsbeobachtung vorgenommen. Weder der Sauerstoffverbrauch von Hühnererythrozyten noch die anaerobe Glykolyse von Rindererythrozyten wird beeinflußt. R. E. Lg.

Dean, R. B., T. R. Noonar, L. Haege und W. O. Fenn-Rochester, N. Y., **Durchlässigkeit der Erythrozyten für radioaktives Kalium.** (J. gen. Physiol. **24**, 353, 1941.)

Früher hieß es, die Erythrozytenmembran sei für Kationen undurchlässig. Eine Reihe von Forschern hat jedoch mit radioaktivem Na und K festgestellt, daß doch ein geringer Austausch zwischen Plasma und Erythrozyten-Innerem möglich ist. Das wird hier

für K bestätigt. In 10 Tagen waren 15 Proz. ausgetauscht. Der Kurvenverlauf läßt vermuten, daß in längerer Zeit alles K austauschbar wird. L. J. Mullins (1939) hat vermutet, daß bei Nitella die Membran durch die radioaktive Energie beeinflußt werde. Es wird darauf hingewiesen, daß dieses die Durchlässigkeit nur vermindern könne. R. E. Lg.

Dirr, K., und E. Bader-München, Inst. med. Klin., **Aminosäurenabbau und Serumeiweißkörper, IV.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **264**, 135, 1940.)

Die Voruntersuchungen machten es wahrscheinlich, daß die Aminosäuren nach intravenöser Gabe vorübergehend in das Serumeiweiß eingebaut werden. Bei Mensch und Kaninchen steigt der Gehalt des Serumeiweißes an verabreichtem l-Histidin stärker an als der von d-Histidin. Im Serumeiweißfiltrat ist es umgekehrt. Handelt es sich um einen schwereren Einbau der d-Form oder wird letztere rascher ausgeschieden oder zum Teil in die l-Form übergeführt? — Beim Pflanzenfresser erfolgt der Abbau des Histidins viel langsamer als beim Menschen. R. E. Lg.

Heringa, W. C., und A. Weidinger-Amsterdam, **Untersuchungen über Bau und Leistungsfähigkeit des Bindegewebes. XI, XII.** (Nederl. Tijdschr. Geneesk. **84**, 4907 u. 5113, 1940.)

Die durch Beobachtungen bei histologischen Untersuchungen veranlaßten Forschungen ergaben: Das Röntgenspektrum junger Ratten- und embryonaler Kuhhäute zeigt Retikulin an. Da sich das Spektrum bei Hydratation nicht ändert, fehlt beim Retikulin intramizellare Schwellung. Die in den ersten Wochen nach der Geburt zunehmende Quellfähigkeit weist auf Zunehmen des Kollagens hin.

Mit dem Adsorptionsverfahren von Katz läßt sich das Wasserbindungsvermögen des Faserstoffes und der amorphen „mukoiden" Grundsubstanz unterscheiden. Durch Adrenalin und Geschlechtshormone wird dieses beeinflußt. R. E. Lg.

Berg, G., **Ist die Entstehung des Lebens aus Anorganischem erklärbar?** (Z. Dtsch. geol. Ges. **92**, 180, 1940.)

Im Anschluß an eine Hypothese, die Baly vor einem Jahrzehnt vortrug: In trüben Gewässern entstanden durch U.-V.-Bestrahlung erst Zucker, dann Eiweiße. Nach Anlagerung von katalytisch wirksamen Fe- und Mg-Hydroxyden erfolgt während des Tags deren Reduktion, während der Nacht Oxydation. Der in größeren Zusammenballungen entstehende Kern soll besonders zur Katalyse befähigt sein.

Daß aber dieses in der Natur jetzt noch möglich sei, wird bezweifelt: „Es ist nicht ausgeschlossen, daß hier und da an der Oberfläche Baly's Reagenzglas etwas Zucker bildet, vielleicht durch Reduktion von Nitraten, auch Aminosäuren und sogar einfachste Eiweiße. Aber weiter geht der Prozeß keinesfalls. Überall sind schon Keime vorhanden, die die Zuckerlösung begierig für sich verwenden, die Aminosäuren zu arteigenem Eiweiß zusammenbauen oder die schon entstandenen einfachsten Eiweiße verdauen."

Die Viruswirkung wird verglichen mit einer Kristallisation aus übersättigter Lösung. R. E. Lg.

Schönholzer, G.-Bern, **Die Bindung von Prontosil an die Bluteiweißkörper.** (Klin. Wschr. **19**, 790, 1940.)

Kataphorese-Versuche mit der von Theorell (1935) angegebenen Vorrichtung, dann Nachweis der geringen Prontosilmengen mit dem chromatographischen Verfahren von Stelzer (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 133, 1940), wobei es aus saurer Lösung restlos am Talk adsorbiert wird. (An Frankonit wird Prontosil nicht adsorbiert, wohl aber die Blutfarbstoffe.)

Prontosil rubrum solubile wandert mit den Albuminen, nicht mit den Globulinen. Schlüsse auf das Verhalten des Prontosils in den Geweben können damit nicht gezogen werden. [Denn auch hier gilt der Satz daß der Ort der Bindung (Speicherung) nicht gleich zu sein braucht mit dem ersten Angriffsort der therapeutischen Wirkung. Ref.] R. E. Lg.

Langendorff, H., und K. Sommermeyer-Freiburg i. B., **Strahlenwirkung auf Drosophilaeier, V.** (Strahlentherapie **68**, 656, 1940.)

Bei der Röntgenbestrahlung von 3 Stunden alten Eiern hatte Packard keine Abhängigkeit der Schädigung von der Wellenlänge gefunden. Bei 6 Stunden alten Eiern, die aus mehr Zellen bestehen, wird jetzt eine solche Abhängigkeit festgestellt.

1939 hatten die Verfasser die Vermutung ausgesprochen, „daß nicht Genmutationen, sondern undefinierte Vorgänge im Zellkern, etwa kolloidchemischer Art, die primäre Ursache der Strahlungsschädigung sei". Jetzt wird festgestellt, daß die Veränderung eines einzigen Kerns genügt, um das vielzellige Ei zum Absterben zu bringen. Und es braucht nur ein Zwanzigstel dieses Kerns zu sein, d. h. ein Chromosomenquerschnitt von schätzungsweise 75 mμ. Nicht ausgeschlossen ist es, daß auch die unmittelbare Umgebung der Chromosomen zum strahlenempfindlichen Volumen gehört. [Kann vielleicht das Nuklein wegen seines höheren Absorptionsvermögens sensibilisierend wirken? Ref.]

Wahrscheinlich kommen Ruhekerne nicht in Betracht, sondern solche in der Spiralprophase oder Metaphase. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Mason, R. B., und C. S. Taylor-New Kensington, Penna, **Die Explosionsfähigkeit von Staubwolken aus Aluminiumstaub und Quarz.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 67, 1940; Fortsetzung der Arbeit, ebenda **29**, 626, 1937.)

Zur Verhütung der Silikose setzt man neuerdings der Luft Aluminiumstaub zu; eine besondere Sorte von 0,14 μ Flockendicke ist besonders geeignet. Da Al-Staub und Luft explosive Gemische geben, wurde untersucht, ob Quarzstaub verzögernd wirkt. Dies ist in hohem Maße der Fall. Nur wenn große Überschüsse an Al-Staub im Verhältnis zum Quarzstaub vorliegen, Überschüsse wie sie praktisch nie in Frage kommen (2 g Al : 1 g SiO_2 im cbm), würde eine Explosionsgefahr bestehen. Pr.

Uchiyama, K.-Tokio, **Durchdringen von Licht durch dichten Nebel.** (Bull. Inst. physic. chem. Res. **18**, 1, 1939.)

Der Nebel wurde erzeugt durch Mischung von sehr kalter mit feuchter Luft. Die Tropfengröße war einheitlich 3 μ im Durchmesser und entsprach der in den feinsten natürlichen Nebeln. Es ergibt sich, „daß hier die Penetration zunimmt mit abnehmender Wellenlänge".

Elektrisch leitende Nebeltröpfchen wurden erhalten aus sehr verdünnter HCl oder Meerwasser.

hr optisches Verhalten war nicht verschieden von Nebel aus reinem Wasser. Der Meerwassernebel erwies sich als auffallend beständig. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Axon, P. E., **Polierte Lagen auf Nickel.** (Proc. Physical. Soc. **52**, 312, 1940.)

Auch die Elektronenstrahluntersuchung läßt die polierte Schicht als amorph erscheinen. Bei starker Politur scheint der O_2-Gehalt dieser Schicht anzusteigen. R. E. Lg.

Scheifele, B., **Entwicklungstendenzen auf dem Gebiete der Rostschutzfarben. I.** (Farben-Ztg. **46**, 52, 1941.)

Trotz seiner Kürze gibt das kritische Sammelreferat einen ausgezeichneten Überblick über die antikorrosiven Pigmente, hauptsächlich für Eisen. Bleimennige (bei dem das Vorliegen in den 2 Wertigkeitsstufen des PbO und PbO_2 von Bedeutung ist) bewährt sich immer noch am besten. Es wird [wenn auch nicht ganz scharf] unterschieden zwischen der Unwirksammachung von Lokalelementen [die nach E. Lange, Meteorol. Z. **1940**, 329, unter vielen bisher wenig beachteten Umständen sich ausbilden können (Ref.)] und der Ausbildung unlöslicher Schichten von Oxyden, Phosphaten usw. Der Abschluß durch die Bindemittel kommt natürlich hinzu. Dabei macht Scheifele darauf aufmerksam, daß die Durchlässigkeit der letzteren für Wasser keine vollkommene ist und daß deshalb ein von anderer Seite geäußertes Bedenken wegfällt, die Umsetzung des rotsschützenden Pigments mit der Metallunterlage könne dadurch verhindert werden. [Ref. möchte die Frage stellen, ob eine Reihe der wirksamen Mittel durch einen verzögerten Angriff auf das Metall gekennzeichnet ist, so daß es zur Ausbildung einer Art Edelpatina kommt. Auf die Menge des gebildeten Oxyds usw. kommt es ja nicht an, sondern auf die Geschlossenheit der Schicht.]

Ein neuerdings versuchtes, kolloidchemisch aufgebautes Mittel ist die ammoniakbeladene Aktivkohle. Ob die Adsorption an Kohle das Verdunsten des hier wirksamen Alkalis auf die Dauer genügend verhindert, ist noch nicht entschieden. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Strätling, W., und H. zur Strassen, **Die Reaktion zwischen gebranntem Kaolin und Kalk in wässeriger Lösung.** (Z. anorg. allg. Chem. **245**, 257, 1940.)

Bei 500° C vorgeglühter Kaolin adsorbiert mehr CaO als ungeglühter und bei höherer Temperatur geglühter. In 40 Tagen werden etwa 3 Mol CaO von 1 Mol $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ aufgenommen. R. E. Lg.

Hellbrügge, H., und K. Endell-Charlottenburg, T. H., **Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und Flüssigkeitsgrad von Hüttenschlacken sowie ihre technische Bedeutung.** (Arch. Eisenhüttenw. **11**, 307, 1941.)

F, Cl und S wirken zähigkeitserniedrigend, weil ihre Salze im Schmelzfluß weniger zäh sind wie Silikate. Vergleich mit der Wirkung eines Zusatzes von Wasser zu Glyzerin. R. E. Lg.

Badger, A. E., W. Weyl und H. Rudow, **Wirkung der Wärmebehandlung auf die Farbe von Goldrubinglas.** (Glass Ind. (N.Y.) **29**, 407, 1939.)

Es wird hier — wohl erstmalig — neben der Größe der Goldteilchen ihre Gestalt in Rechnung gesetzt. [Vgl. dazu die Bedeutung der Gestalt der Silberteilchen in der Photographie.] Bei tiefer Anlauftemperatur bildet sich wegen der Zähflüssigkeit der Umgebung die Oberfläche des Teilchens unregelmäßig aus. Dadurch Purpurfarbe. Bei längerer Wärmebehandlung oder bei höherer Erhitzung nähern sie sich der Kugelform, weil jetzt die Oberflächenspannung sich stärker auswirken kann. Dadurch Rubin. Bei mehr als 700° C ballen sich mehrere Teilchen zusammen. Dadurch Blau. R. E. Lg.

Smith, P. L., und W. Taylor, **Diffusion von Helium durch verschiedene Gläser.** (J. Amer. ceram. Soc. **23**, 139, 1940.)

1 mm dicke Gläser, Druckunterschied 1 at., Temperaturen zwischen 300 und 500° C. — Wahrscheinlich erfolgt der Durchtritt durch Poren von atomarer Größenordnung. Bei basenreichen Gläsern sind diese enger als bei SiO_2- oder B_2O_3-reichen. R. E. Lg.

d) Photographie.

Baltzer, J., und J. E. Nafe-St. Louis, USA., **Photographische Umkehr mit Röntgenstrahlen.** (Physic. Rev. [2] **57**, 1048, 1940.)

Nach der Regressionstheorie von Lüppo-Cramer soll die Solarisation erst eintreten, wenn so viel Br_2 gebildet ist, daß es die an der Oberfläche des Korns gebildeten Ag-Keime wieder in AgBr umwandeln kann. Man erwartet das bei Röntgenbestrahlung so viel später als bei Lichtbestrahlung, daß man zeitweise an solcher Solarisation gezweifelt hat. Hier wird aber die Möglichkeit einer sogar dreifachen Umkehr festgestellt.

Nach der Deutung von Matt, welche die Autoren in einer zweiten Abhandlung anführen, soll sich um das AgBr-Korn eine vom Entwickler nicht angreifbare Schutzhülle von AgBr bilden. Es gelang, diese durch kurze Behandlung mit Fixiernatron zu entfernen und damit tieferliegende Keime freizulegen und die Entwickelbarkeit wieder herzustellen. R. E. Lg.

e) Färberei.

Künzel, R.-Stockholm, **Einfluß der Trocknung auf Anthrasol- und Indigosoldrucke.** (Melliand Textilber. **22**, 212, 1941.)

Die Tiefe des Farbstons eines damit bedruckten Baumwollstoffs wird durch langsames Trocknen erhöht, weil der im Innern befindliche Farbstoff zu den Oberflächen wandern kann. Das überschnelle Trocknen, das gewöhnlich bei der Herstellung der kleinen Muster angewendet wird, hält einen großen Teil des Farbstoffs im Innern fest. Einseitige Wärmezufuhr sollte auf bedruckten Seiten erfolgen. — Mögliche Abweichungen sind nur in dem Satz angedeutet: Affinität, Löslichkeit und Konzentration der Farbstoffe sowie die Eigenschaften der Verdickung fördern oder hemmen die Farbstoffwanderung in der trocknenden Farbschicht.

[Das Wandern zur rascher trocknenden Seite hin zeigt reine Kapillarwirkung an. Schaffen Verdikkungsmittel Porenverstopfung, so kann es zu Diffusionen des Farbstoffs kommen, wobei sich die Wegrichtungen umkehren. Ref.] R. E. Lg.

Rolf, A., **Einiges über Filmdruck, unter besonderer Berücksichtigung von Arbeitsbedingungen für den Druck von Dekorationsartikeln.** (Melliand Textilber. **22**, 213, 1941.)

Die als Verdickungsmittel für die Farbstoffe verwendeten feinstgemahlenen Johannisbrotkerne müs-

sen mit Spiritus vorangerieben werden, da sie beim unmittelbaren Eintrag in Wasser Klumpen bilden würden. Damit die Masse zügig und viskos werde, ist ein gewisser Aufschluß oder Abbau notwendig. Geht man damit aber etwas zu weit, so verliert die Masse beim Stehen rasch an Zähflüssigkeit. Für andere Schwierigkeiten, welche mit der Neigung zu Gallertbildung zusammenhängen, sind noch keine Mittel gefunden. Kolloresin-Weizenstärke ist in dieser Hinsicht günstiger, aber teurer. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Chambard, P., und R. Garnot, **Schwellung der Haut unter verschiedenen Salzlösungen.** (J. Inst. Leather Trade Chem. **21**, 138, 1937.)

Die (gewichtsmäßig festgestellte) entwässernde Wirkung von NaCl, Na_2SO_4 und Natriumazetat ist in saurer Lösung stärker als in alkalischer. Die Hofmeister-Reihe gilt. Die stärkste Entwässerung liegt etwas unter dem p_H des isoelektrischen Punktes des Kollagens, dabei um so niedriger, je höher die Salzkonzentration ist. R. E. Lg.

Herfeld, H., **Untersuchung von Austauschgerbstoffen nach dem Filterverfahren.** (Collegium **1941**, 1.)

Die verschiedenen Laboratorien werden bei diesem Untersuchungsverfahren besser übereinstimmende Ergebnisse erzielen, wenn die Probe sorgfältiger durchmischt war, als es bei pflanzlichen Gerbstoffen notwendig ist. R. E. Lg.

Herfeld, H.-Freiberg i. Sa., **Über die Wasserdampfdurchlässigkeit von Leder und Austauschwerkstoffen für Leder.** (Collegium **1941**, 65.)

Bestätigung des „Befundes von J. A. Wilson (1925), daß diese nicht parallel der Luftdurchlässigkeit geht. (Prüfung durch Zunahme des Wassergehaltes von konzentrierter H_2SO_4 in einem mit dem Leder geschlossenen Gefäß.) Wichtiger als der Porengehalt ist die Fähigkeit der Faser, Wasser durch Quellung aufzunehmen und auf der anderen Seite wieder abzugeben. [Das Wasser ist also zwischendurch nicht in Dampfform. Das Quellungsvermögen muß in Beziehung stehen zum Gerbungsgrad. Ref.]

„Wasserdampfdurchlässigkeitszahlen" wurden gefunden für:

Chromoberleder	275—375,
Fahlleder und lohgares Unterleder	150—300,
Fettimprägniertes Chromleder	40—80,
Werkstoffe (undurchlässig für Luft)	62—200,
Gummilaufsohlen	10—30.

In einigen Fällen war die Durchlässigkeit ein wenig größer, wenn die Narbenseite nach oben, die Fleischseite nach unten gekehrt war. Bei anderen Lederarten war es umgekehrt. [Sonst hätte man an eine Beziehung zum Reid-Effekt bei der Froschhaut denken können. Ref.] R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Fraser, D. F.-Wilmington, Del., **Der Einfluß von Petroleumprodukten auf Neopren-Vulkanisate.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 320, 1940.)

Mit Neopren innen ausgekleidete Pumpen und Metallschläuche werden in USA. für die Erdölindustrie weitgehend verwendet. In Berührung mit Erdöl weist Neopren eine Volumenzunahme durch Quellung auf, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die dazu erforderliche Zeit hängt ab von der Temperatur und der Natur des Öles. In Schmierölen ist die Quellung in logarithmischer Funktion abhängig von dem Verhältnis der Viskosität zur Dichte des Öles. Brechungsindex und Viskositätskonstante scheinen ohne Einfluß zu sein. Pr.

Mc Colm, E. M.-Kisaran, Sumatra, **Hevea-Latex-Schlamm. Existenz einer Schlammfraktion im frischen nicht konservierten Latex.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 439, 1940.)

Ganz frischer Latex enthält etwa 0,1 Proz. einer schweren Fraktion, die mit der Zeit als faulfähiger Schlamm absitzt. Der Schlamm, spez. Gew. > 1, enthält neben Kautschuk nichtdispergiertes Eiweiß (etwa 21,5 Proz.) und kleine kugelförmige Teilchen, die in Azeton löslich sind. Bei der Behandlung mit NH_3 geht diese ganze Fraktion in den Solzustand. Es ist auffallend, daß der Hevea-Baum ein nichtdisperses Eiweiß im Latex enthält. Pr.

Palmer, L. M., und F. L. Kilbourne jr.-Akron, Ohio, **Der Chloroformextrakt von Kautschukregenerat.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 512, 1940.)

Je nach der Vorgeschichte des Abfalls; der Temperatur, den Einzelheiten der mechanischen Behandlung und der Zeitdauer derselben bei der Devulkanisation kommt ein thermisches „Kracken" des Materials in Frage, welches zur Lösbarkeit in $CHCl_3$ führt. Die Menge des Chloroformextrakts sagt an und für sich nicht viel aus über die Nervigkeit und sonstige Brauchbarkeit des Regenerats. Eine Erhöhung des $CHCl_3$-Extrakts bedeutet nur eine größere Weichheit und Plastizität des Produkts, aber die Bearbeitbarkeit mag im einzelnen bei gleicher Extraktzahl sehr schwanken. Längere und starke Temperaturerhöhung bei der Vorbehandlung ergeben größeren $CHCl_3$-Extrakt und schließlich die Überführung in einen in Azeton löslichen Zustand. Auch mehrere Gänge durch enggestellte Walzen, insbesondere in der Kälte, erhöhen die Extraktzahl. Natürliche Alterung vermindert den $CHCl_3$-Extrakt und erhöht die Nervigkeit. Die Plastifikation geschieht besser durch Ölzusatz als durch übertrieben heiße Behandlung. Der Extrakt liegt meist bei 30—40 Proz.; 20 Proz. ist ein Zeichen für zu geringe Devulkanisation, 50 Proz. für zu weit getriebene Devulkanisation. Über den Einfluß des gebundenen Sauerstoffs, der immer im Abfall vorhanden ist, auf das thermische Versagen des Kautschuks läßt sich noch nichts Endgültiges aussagen. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Dillenius, H.-Berlin-Zehlendorf, **Beitrag zur Frage der Gebrauchswert-Ermittlung an Zellwollfasern.** (Jentgen's Kunstseide und Zellwolle **22**, 314, 1940.)

Die standardisierten Untersuchungsverfahren werden beschrieben. Hochveredelte Zellwollen (besonders gut sind die nach einem besonderen als „F" bezeichneten Verfahren hergestellten) müssen erst im Anschluß an Extraktionen in heißem Wasser und in 1proz. NaOH den verschiedenen Prüfungen unterworfen werden, damit man zu eindeutigen Ergebnissen gelangt. Diese sind dann in praktischen Trageversuchen zu kontrollieren. Im übrigen ist die Kombination textiltechnischer, chemischer und physikalischer Prüfungen erforderlich. Pr.

Rowland, B.W., und H. J. Allison, **Einfluß kolloiden Eigenschaften des Tones auf das Kadrieren von Büttenpapieren.** (Paper Trade J. 68, 3, 25, 1940.)

Der Glanz nimmt ab mit der Fähigkeit des Tones Hydratation, ist also beim Bentonit am geringsten. gilt auch für die Opazität und das (für die Bedruckkeit wichtige) Ölabsorptionsvermögen.

R. E. Lg.

Dixson, H. Ph., **Beziehungen zwischen Papierit und der Beschaffenheit der Faseroberfläche.** per Trade J. **68**, Nr. 3, 29, 1940.)

Zellstoffschleim und Tierleim erhöhen die Hydrolie der Zellstoffaser und damit ihren Zusammenhalt. drophobmachende Stoffe wie das Natriumlaurylat wirken umgekehrt. Da Netzmittel gewöhnlich niger hydrophil sind wie die Zellulose, können sie Festigkeit des Blatts herabsetzen. Liegt jedoch e hydrophobere Faser vor, so können sie nützlich n.

R. E. Lg.

Burgstaller, F., und R. Sonderhoff-Dahlem, t.-Prüf.-Amt, **Einfluß der Art der Bleiche auf die mbarkeit von Sulfitzellstoff.** (Papierfabrikant **39**, u. 108, 1941.)

Die mit Hypochlorit gebleichten Sulfitzellstoffe ßen sich besser leimen als die chlorierend gebleichDas steht in keinem Zusammenhang mit dem nalt an Holzgummi und Pentosan, wohl aber mit em Gehalt an gewissen wasserlöslichen Stoffen, die mutlich organischer Natur sind. Bei der chlorieden Bleichung werden sie weitgehender entfernt.

R. E. Lg.

Brecht, W., und E. Liebert-Darmstadt, **Zur nnzeichnung des Verhaltens der Papiere gegen te.** (Papierfabrikant **39**, 97, 1941.)

Bei nicht zu wenig geleimten Papieren kann man der Durchschlagzeit bei dem auf Tinte schwimmenn Papier Schlüsse ziehen auf den Leimungsgrad. eckmäßig wird die Tiefe der Färbung nach dem rschlag von J. Hammond (1936) photoelektrisch timmt. Natürlich ist die Papierdicke in Rechnung setzen. Kartons wurden nicht geprüft, weil die nwimmdauer zu lang würde.

Bei Löschpapier und einem großen Teil der ungenten Druckpapiere ermöglicht das alte Verfahren kapillaren Aufstiegs in dem senkrecht hängenden pierstreifen, das P. Klemm für diesen besonderen eck wieder aufgenommen hatte, eine befriedigende ferenzierung bezüglich der Tintenfestigkeit.

Auch die Verfahren der Bestimmung des Ausfens von Tintenstrichen, des Randwinkels von aufetzten Tintentropfen usw. werden zur Beurteilung rangezogen.

R. E. Lg.

Götze, K.-Krefeld, **Gedanken zur „Hochverlung" von Zellwolle.** (Zellwolle, Kunstseide, Seide 211, 1940.)

Zellwolle zeigt größere Wasseraufnahme, stärkere hrumpfung bei der Naßbehandlung, Aufrauhen und pigeren Griff als Baumwolle. In der Kunstfaser d weniger OH-Gruppen mit benachbarten Molekülen rch Nebenvalenzen abgesättigt. Deshalb liegen in Hydratzellulosefaser größere Anteile an weniger rdneten Faserbereichen mit freien OH-Gruppen r. Durch Betätigung von van der Waals-Kräften ben letztere das Bestreben, sich mit Wasserhüllen umgeben. Die Richtung der Wasserdipole bringt Anhäufung auf engem Raum. Dadurch Volumvergrößerung des Faserdurchmessers. Gleichzeitig Lokkerung des Gefüges und größere Empfindlichkeit gegen Scheuerbeanspruchung. Auch das stärkere Schrumpfen hängt damit zusammen.

Erzeuger und Verarbeiter können hier Verbesserungen schaffen. Leider wird fast immer vom Weber verlangt, daß der Ausrüster gleiche Meterzahl und Breite zurückgibt. Das gelingt nur, wenn dem Gewebe, das im feuchten Zustand seine latenten Spannungen verloren hatte, diese durch Streckung wieder aufgeprägt werden. Sonst würde das spätere Schrumpfen geringer sein.

Die Verminderung der Betätigung der OH-Gruppen ließe sich theoretisch durch Verstopfung der feinen Poren erreichen. Mit Kunststoffen, die durch Polymerisierung oder Kondensation große, unlösliche, untereinander vernetzte Moleküle liefern, gelingt eine unlösliche Fixierung in der Faser. Meist versucht man diesen Weg der „waschechten Appretur". Aber dieser Ausdruck ist relativ, da das Wasserbindungsvermögen bei mehrmaligem Waschen wieder zunimmt. Gewöhnlich sind die Moleküle der Vorkondensation, von der man ausgeht, schon zu groß, um in die Poren eindringen zu können. Was nur oberflächlich sitzt, widersteht aber nicht der mechanischen Einwirkung der Waschmittel. Geht man aber von kleinen Molekülen aus, so führen die notwendigen Katalysatoren und Temperaturen zu Faserschädigungen.

Chemische Verfahren der Veredlung bedienen sich der Veresterung und Verätherung der OH-Gruppen. Aber die Einstellung des optimalen Umwandlungsgrades macht Schwierigkeit. — Diese Verfahren, welche die ionenadsorbierende Kraft der OH-Gruppen auszunutzen suchten, führten zu ungenügender Echtheit. — Ein wichtiger Weg ist der, durch hohe Temperatur der Hydratzellulose einen großen Teil des Wassers zu nehmen. Freigewordene OH-Gruppen können sich dann (auch durch die gesteigerte Wärmebewegung) mit OH-Gruppen benachbarter Zelluloseketten nebenvalenzlich sättigen. Auch Konzentrierung von Säuren auf der Faser kann solche Dehydratisierung herbeiführen. R. E. Lg.

Götze, K., und A. Reiff-Krefeld, **Über die Einwirkung von Wärme auf Fasern aus Hydratzellulose.** (Zellwolle, Kunstseide, Seide **45**, 368, 1940.)

Die Verminderung der Wasseraufnahmefähigkeit zeigt sich schon bei geringeren Wärmegraden, als man sie bisher angenommen hatte. Die Reißfestigkeit leidet darunter nicht, sondern erhöht sich etwas. R. E. Lg.

Fiedler, H.W., und H.Wild-Leipzig, **Beiträge zur Kenntnis der Imprägnierwirkung bei Papier und Papiererzeugnissen, I.** (Melliand Textilber. **22**, 218, 1941.)

Auch bei den mit wässerigen Paraffindispersionen durchtränkten Papiergarnen ist bei der zur Prüfung angewandten nachträglichen Behandlung mit Wasser zu unterscheiden zwischen dem kapillar in die Intermizellarräume aufgenommenen Wasser und der zahlenmäßig geringeren Adsorption an die Faseroberfläche. Die Verhältnisse sind aber verwickelter als bei dem so durchtränkten Baumwoll- oder Zellwollgewebe, wo fast reine Zellulose das Gerüst bildet.

Mit Steigerung der Temperatur (von 20 bis 60° C) der z. B. 3proz. Imprägnieremulsion zieht diese stärker auf das Papier auf, was eine Verminderung der nachträglichen Wasseraufnahme zur Folge hat.

Die Wasserabstoßung nimmt zu, wenn das bei 20° C getrocknete imprägnierte Papier 60 Stunden lang bei 65 Proz. relativer Luftfeuchtigkeit und 60 bis 80° C klimatisiert wurde. Wahrscheinlich lagern sich die vorher getrennt gewesenen Paraffintröpfchen hierbei zu einem geschlossenen dünnen Film zusammen. R. E. Lg.

Bailey, A. J., und R. M. Brown-St. Paul, Minn., **Variation der Durchmesser von Zellulosefibrillen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 57, 1940.)

Die Untersuchung von Fibrillen aus Zellulosen verschiedenster Herkunft, die mechanisch mit oder ohne chemische Vorbehandlung auf vielfältige Art bearbeitet worden waren, zeigten in allen Fällen fast denselben Durchmesser von zwischen 0,928 und 0,956 μ. Sie stellen demnach gleichförmige und wahre morphologische Einheiten dar. Diese Entdeckung ist von großer technischer Wichtigkeit, ebensosehr mit Bezug auf die mechanische wie auf die chemische Verarbeitung der Zellulosen. In den Zellulosefasern fand sich neben den Fibrillen, bei der Verreibung mit Wasser, ein Stoff, der ein Hydrogel bildet, während die Fibrillen hierzu keine Neigung zeigen. Die Wände innerhalb der Fasern haben abwechselnd feste und schwache Punkte, die etwa 1 μ Abstand besitzen. Eine Anastomose der Fibrillen erscheint höchst zweifelhaft. Will man den mechanischen Prozeß der Zellstoffbehandlung durch Beobachtung nur eines Faktors, wie z. B. der Zähigkeit, verfolgen, so ist das auf Grund des obigen Befundes ein empirischer und grundsätzlich ungenauer Weg. Pr.

Mc Lean, D. A.-New York, **Die Asche bildenden Bestandteile von Isolierpapieren.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 209, 1940.)

Austauschreaktionen erklären die Neutralisation sehr verdünnter Säuren und Basen durch Isolierpapiere. Solche Reaktionen erklären auch, daß Zellulosematerial Wasser zu enthärten erlaubt, ferner daß Proportionalität besteht zwischen dem Aschegehalt und der Fähigkeit, Säuren zu neutralisieren und Äquivalenz zwischen diesem Werte und der Alkalinität des Aschegehalts. Dies wird an einer Anzahl solcher Papiere nachgewiesen. — Der größte Teil des Aschegehalts läßt sich nicht durch lang dauerndes Wässern entfernen, wohl aber durch Behandeln mit verdünnten Säuren. Der ursprüngliche Aschegehalt läßt sich dann wiederherstellen durch Behandlung mit Neutralsalzen. Vermutlich sind Pektine (Uronsäuren) und Lignin an dem Basenaustauschvermögen von Isolierpapier wesentlich beteiligt. Pr.

Mahn, C. J., und C. R. Fordyce-Rochester, N. Y., **Zelluloseester von zweibasischen organischen Säuren.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 405, 1940.)

Es gibt 3 Verbindungstypen dieser Art: beide Karboxylgruppen sind an Zellulose gebunden; eine Karboxylgruppe vereinigt sich mit Zellulose, die andere mit einem anderen organischen Radikal; eine Karboxylgruppe vereinigt sich mit Zellulose, die andere bleibt frei. — Ester des zweiten Typs haben einen großen Löslichkeitsbereich, großen Widerstand gegen Feuchtigkeit und niedrigen Schmelzpunkt. Die dritte Gruppe besitzt in der Form von Alkalisalzen eine einzig dastehende Wasserlöslichkeit. Besonders aussichtsreich ist die Verwendung von Zelluloseazetat-Natriumphthalat für Appreturen, die später mit verdünnten Alkalien wieder gelöst werden sollen, als Bindemittel in Suspensionen, und für Zwecke, wo es sich darum handelt, wässerige Lösungen mit filmbildenden Eigenschaften zu erhalten. Pr.

Harris, E. E., J. Saeman und E. C. Sherrard-Madison, Wis., **Die Hydrierung von Lignin in wässerigen Lösungen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 440, 1940.)

Aus den verschiedensten Arten von Lignin in alkalischer wässeriger Lösung lassen sich durch Hydrierung in Gegenwart des Nickelkatalysators nach Raney Spaltprodukte herstellen, welche u. a. Methanol, Propylzyklohexan und dessen Hydroxylderivate und Harze enthalten, welch letztere teils alkalilöslich sind und teils nicht. Pr.

Richter, G. A., und K. E. Glidden-Berlin, New Hampshire, **Das Quellen von Zellulosetafeln. Einfluß der Temperatur und der Konzentration von NaOH-Lösungen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 480, 1940.)

Die Quellung von in Tafelform gepreßtem Zellstoff wird mit Bezug auf die Vermehrung des Volumens und des Gewichtes der durch Abfließen von überschüssiger Lösung befreiten Tafel besprochen. 4 Arten Holzzellstoff und ein Zellstoff aus Baumwollinters wurden untersucht, und zwar zwischen 5 und 35° mit NaOH zwischen 6 und 30 Proz. Die Art der Zellstoffbearbeitung drückt sich in den Zahlenwerten aus. Das Quellungsmaximum liegt bei NaOH von 10—12 Proz. und bei niederer Temperatur. Pr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Heupke und Hauer-Frankfurt a. M., **Die Verdaulichkeit ungekochter Stärke.** (Dtsch. Z. Verd.-, Stoffw.-Kr. 1, Nr. 2, 1938.)

Stärke der Banane, des Hafers und Weizens wird im gesamten Darm zu 90 Proz. verwertet, die der Kartoffel weniger. R. E. Lg.

Tatimori, M.-Hitachi, Japan, **Polymerisation von Tungöl, VI.** (Bull. chem. Soc. Japan 16, 51, 1941.)

Die Verhinderung der Gelbildung ist stärker bei den Fettsäuren (Stearin-, Öl- und Linolsäure) wie bei den fetten Ölen. Bei der sehr starken Hemmung durch Glyzerine und Monoglyzeride der Ölsäure usw. handelt es sich wahrscheinlich um chemische Reaktionen, wie Austausch des Glyzerinradikals. Wein-, Gerb-, Gallussäure und Pyrogallol beschleunigen die Gelbildung. R. E. Lg.

Hetzer, J.-Ludwigshafen, **Alkylierte aromatische Sulfosäuren. (Aus einem einstigen Seifen-„Ersatz" werden wichtige Textilhilfsmittel.)** (Chemiker-Ztg. 64, 325, 1940.)

Jener „Seifenersatz" vom Weltkrieg, der zu den ganzen neuen Textilhilfsmitteln dieser Gruppe führte, war die Propylnaphthalinsulfosäure nach DRP. 336558. Im Anschluß daran werden Herstellung und textilchemische Anwendung folgender Untergruppen besprochen: Aralkyl-Arylsulfosäuren, alkylierte aromatische Sulfosäuren, Zykloalkylsulfosäuren und gemischte Säuren aus den 3 anderen Untergruppen. Zur zweiten Untergruppe gehört das Nekal A. Stoffe, die der dritten Untergruppe nahestehen, führen zu Gerbstoffen vom Neradoltyp hinüber. — Diese Sulfosäuren dienen zum Ersatz von und zur Kombination mit Seifen und Türkischrotöl, werden also als Dispergier-, Reinigungs- und Netzmittel verwendet. Sie sind

lk-, salz- und säurebeständig, die di-Butyl-naphthasulfosäure sogar unter den Bedingungen des Karbosierens, also bei erheblichen Säurekonzentrationen. nige Sonderanwendungen auf textilchemischem ebiet werden noch gestreift. Pr.

Rabanus, A.-Ürdingen, **Der Schutz des Holzes gen schädigende Einflüsse durch Pilze, Tiere und emikalien.** (Chem. Fabrik **13**, 388, 1940.)

Eingangs werden die Bedingungen besprochen, ter denen das Holz von pflanzlichen und tierischen bewesen befallen wird. Besonders gefährlich für das olz, das durch Pilze angegriffen wird, ist das gleichitige Vorhandensein von Feuchtigkeit, mäßiger ärme und Luftsauerstoff. — Gegen Pilzbefall und erfraß wird das Holz durch entsprechend wirkende fte geschützt. Zunächst nur aufgestrichen, hat man nn das Holz durch Vakuum oder Überdruck imägniert, bis man jetzt vielfach zu den Verfahren der ftverdrängung oder der Osmose übergegangen ist. m nachträglichen Schutz eingebauter Maste bringt an über einem Breianstrich mit der Schutzlösung ndagen an, die wasserdicht imprägniert sind. — s Substanzen zum Holzschutz verwendet man Steinhlenteeröl, wasserlösliche Schwermetallsalze ($HgCl_2$, SO_4, $ZnCl_2$), Fluorverbindungen, Phenolderivate, uerdings Fluor-Chrom-Arsen-Dinitrogemische; und n im Krieg NaF-Dinitro- oder NaF-Xylenolmische. Dachstuhlholz kann mit Flammenschutzitteln behandelt werden. Da das Holz in Wasser mit kalischen Zusätzen quillt und mit sauren Zusätzen hrumpft, kann es wesentlich sein, es mit wasserstoßenden Mitteln zu imprägnieren, wodurch zuich eine mechanische Veredelung erreicht wird. afür kommen in Frage: Paraffin, Montanwachs, türliche und künstliche Harze, S und Polychlorphthalin. Pr.

Yabroff, D. L., und E. L. Walters-Emeryille, Kalif., **Die Gummibildung in gekrackten Benien.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 83, 1940.)

Die Gummibildung folgt während der Induknsperiode bei erhöhter Temperatur einem einfachen kponentialgesetz. Damit ein Benzin einen Gummihalt von 10 mg/100 ccm erreicht, müssen die Temraturen und Sauerstoffdrucke sich etwa ebenso verlten wie während der Induktionsperiode. Man kann her den „10 mg-Zeit-Test" auf Lagerungsverhältsse extrapolieren, um die Lagerfestigkeit des Benns vorauszusagen. Pr.

Thomas, R. M., J. C. Zimmer, L. B. Turner, Rosen und P. K. Frolich-Elizabeth, N. J., **Polytylene. Ihre Eigenschaften und Verwendung in troleumprodukten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. , 299, 1940.)

Polymerisiert man Butylen bei niederer Tempetur in Gegenwart von H_2SO_4 oder BF_3, so erhält an je nach den Bedingungen zähe Flüssigkeiten oder he elastische feste Körper. Bei gewöhnlicher Temratur sind diese Stoffe inert und stabil. Sie lösen h in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und gessen chlorierten Kohlenwasserstoffen. Konzenierte Lösungen dieser Stoffe in Mineralölen sind verndbar als Treibstoffe für Motoren, als Schmierittel im Textilgewerbe und für die Herstellung härierender Schmieren. Asphalte und Paraffinachse werden durch ihren Zusatz in nützlicher Weise rändert. Pr.

Smith, A. C., C. S. Lowe und G. P. Fulton-Silver Spring, Md., **Die Entwicklung von Ranzidität im chemischen Waschmittel nach Stoddard.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 454, 1940.)

Bei der chemischen Reinigung von Kleidern mit dem Waschmittel nach Stoddard, welches etwa 0,5 Proz. Seife in dem eigentlichen Lösungsmittel enthält, tritt die Ranzidität auf infolge des Säuregehalts der Seife und nicht infolge des aus den Kleidern entfernten Schmutzes. Die Kreis-Probe auf beginnende Ranzidität, in etwas abgeänderter Form, hat sich bewährt. Beim Trocknen zersetzte Peroxyde, die sich während des Reinigungsvorgangs bildeten, führen zu Aldehyden und niederen Fettsäuren. Im Rückstand des Lösungsmittels wirken diese Zersetzungsprodukte als Puffer bei der potentiometrischen Titration. Pr.

Detroit Club, **Farbenreiben mit Netzmitteln.** (Farben-Ztg. **46**, 153, 1941.)

Untersuchungen über den Einfluß von oberflächenaktiven Zusätzen auf die Mahldauer von Farben in Öllack und von Gasruß in Alkydharzlack. Als Maß für die Benetzungs- und Dispersionsfähigkeit wurde das Absatzvolumen der mit gleicher Gewichtsmenge Toluol versetzten Paste benutzt. Der Bericht kann als eine Warnung vor Verallgemeinerungen aufgefaßt werden. Das Netzmittel Nuade senkt bei Titan-Öllackpasten die Mahldauer um 26 Proz., Monoamylamin erhöht sie um 50 Proz. Letzteres erniedrigt die Konsistenz, so daß der Pigmentzusatz erhöht werden muß. Bei Berlinerblau sind die Verhältnisse wieder anders. Bei Gasruß-Alkydharzpasten wirken fast alle oberflächenaktiven Zusätze (bis auf Tallöl) viskositätssteigernd.

[Nach den Erfahrungen des Ref. am Blanc fixe, d. h. $BaSO_4$, ist die Absatzhöhe stark abhängig von der Viskosität des Mediums. Eine kleine Menge gelöster Gelatine verringert sie erheblich, wahrscheinlich weil sich die absinkenden Teilchen dichter zusammenlagern. Glanzgalvanoplastik gelingt auch nur bei langsamem Arbeiten. Ref.] R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Wenusch, A.-Wien, **Tabakuntersuchungen, VII.** (Z. Unters. Lebensm. **79**, 481, 1940.)

Der Eiweißgehalt der Tabakblätter beeinträchtigt den Geschmack beim Rauchen. Besonders die Spreiten enthalten es, und zwar viel mehr die der vitalen Blätter als die, welche ihre Vitalität verloren haben. Beim Trocknen der Blätter geht das im Saft gelöste Eiweiß größtenteils in unlösliche Form über. R. E. Lg.

Wenusch, A.-Wien, **Über die Nikotinaufnahme beim Tabakrauchen.** (Mediz. Klinik **1940**, Nr. 42.)

Das Nikotin ist in Verbindung mit Apfel- oder Zitronensäure in den Zellen vorhanden. Deren Wandung erschwert das Entweichen beim Heranziehen der Glutzone. Beim Schneiden des Zigarettentabaks werden so viel Zellen geöffnet, daß beim Rauchen der Zigarette dreimal so viel flüchtige Bestandteile in den Rauch gehen wie beim Zigarrenrauchen. Bei der Abkühlung des Rauchs kondensieren sich die flüchtigen Bestandteile zu einem Nebel. Der Zigarettentabak gibt deshalb dreimal so viel Nebelteilchen wie der von Zigarren. Mit der Anzahl der Nebelteilchen nimmt die Möglichkeit der Zusammenballungen zu. Die so schwerer gewordenen Teilchen sinken nicht nur leichter zu Boden, sondern haften auch leichter an Begrenzungsflächen.

Die Nebelteilchen bringen das Nikotin in den Organismus. Die Stärke der Bewegung des Rauches und seine Verweilzeit ist von sehr großem Einfluß darauf, wieviel Nikotin im Organismus festgehalten wird. Beim bloßen Mundrauchen werden nur 2 Proz. des im verrauchten Tabak enthalten gewesenen Nikotins festgehalten. Beim Inhalieren des Zigarettenrauchs sind es 20 Proz., zuweilen sogar bis zu 40 Proz.

Bei der Zigarre herrscht der Einfluß des „Nikotinschubs" vor, der in sehr hohem Maß von der Länge des Stummels abhängt. — Wenn feuchte Zigarren als schwerer empfunden werden, so ist das dadurch bedingt, daß mehr Nikotin in Freiheit gesetzt wird. Dadurch steigt der Nikotinschub. Feuchte Zigaretten erscheinen leichter als trockene, weil mehr Luft zum Verglimmen der gleichen Tabakmenge durchgesogen werden muß. Dadurch verteilen sich die Nebelteilchen auf einen größeren Raum und es kommt zu weniger Zusammenballungen der Nikotinsalze.
R. E. Lg.

Spengler, O., **Einfluß der Temperatur auf den Kolloidgehalt der Säfte.** (Dtsch. Zuckerind. **66**, 45, 1941.)

Auslaugung von Rübenschnitzeln bei 50 bis 70° C bringt einen Anstieg des Kolloidgehaltes des Saftes, weil die eiweißähnlichen Stoffe noch nicht koaguliert werden. Zwischen 70 bis 80° ein Absinken, weil die Koagulation jetzt eintritt. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die Pektinstoffe des Marks gelöst. Diesem Anstieg des Kolloidgehaltes folgt über 90° wieder ein Fallen, weil das gelöste Pektin abgebaut wird. Bei 130° fehlen die Kolloide fast und der Saft läßt sich nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht mehr aufarbeiten. R. E. Lg.

Eichenberger, E.-Zürich, **Kolloidchemische Probleme bei der Holzverzuckerung und bei der Verarbeitung der Holzzuckerwürzen.** (Schweiz. Z. Forstwesen **1940**, Nr. 12.)

Belehrungen für den Ingenieur bei Gelegenheit der Einführung der Holzverzuckerung in der Schweiz: Der durch Säurespaltung unter Druck aus der Zellulose entstandene Traubenzucker ist stark verunreinigt durch kolloide Harze, resistente Hemizellulosen, kondensierte Huminstoffe usw., welche die Kristallisation des Zuckers und auch seine Vergärung stark hemmen. Zur Herabsetzung ihrer Stabilität erhitzt man die Holzzuckerwürze, wobei durch die Wärmebewegung ein Teil der Wasserhüllen abgerissen wird. Durch Abstumpfung der Säure durch Zugabe von Kalk oder Soda wird eine Entladung und damit Flockung der amphoteren Kolloide herbeigeführt. Das muß stufenweise geschehen, da der isoelektrische Punkt der verschiedenen Kolloide bei verschiedenem p_H liegt. Bei der Zusammenlagerung der entladenen Teilchen durch die Brown'sche Bwegung, die natürlich bei höherer Konzentration leichter erfolgt, wird auch der Wiegner'sche Auskämmeffekt (orthokinetische Koagulation) erwähnt. [Von der Zerschäumungs-Aufarbeitung ist noch keine Rede.]

Das anfallende brenntechnisch wertvolle Lignin ist wegen seiner reaktionsfähigen Oberfläche auch zur Weiterverarbeitung zu Kunststoffen, Adsorptionskohle usw. geeignet. R. E. Lg.

n) Wasser.

Hopkins, E. S.-Baltimore, **Die Kolloidchemie bei der Wasserbehandlung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 263, 1940.)

Historische Übersicht, die besonders über die Bedeutung der p_H und des Anionengehalts auf die Ausflockung mit $Al_2(SO_4)_3$ aufklärt. Die gute Ausflockung entscheidet über den Wirkungsgrad der Anlage. Hinweise über Sedimentier- und Filteranlagen, die sich der günstigsten Ausflockung bedienen. Pr.

Behrman, A. S., und H. Gustafson, **Entfernung von Kieselsäure aus Wasser.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 468, 1940.)

Die Bedeutung der Kieselsäureabscheidung beim Speisewasser für Hochdruckkessel ist bekannt. Die Abhandlung gibt eine kritische Übersicht über die wichtigsten Abscheidungsverfahren: Kalk-Soda-Verfahren, Ferri- und Aluminiumsulfat, feste Metalloxyde. Neu wird eine Kombination von Aluminium- und Magnesiumverbindungen empfohlen und die Möglichkeit, dolomitischen Kalk an Stelle von reinem Kalk beim Kalk-Soda-Verfahren zu verwenden. $Mg(OH)_2$ wirkt, wie nachgewiesen wurde, durch Adsorption. Pr.

Rudy, H., H. Schloesser und R. Watzel-Ludwigshafen, **Über die Kalziumkomplexe von Natriumhexameta- und tripolyphosphat.** (Angew. Chem. **53**, 525, 1940.)

Neben der Wasserenthärtung durch das Kalk-Soda-Verfahren und durch Basenaustauscher spielt die „Weichmachung" mit Hilfe von Phosphaten eine wichtige Rolle. Die Härtebildner bleiben hierbei im Wasser darin, gehen aber koordinativ gebunden in den Anionenkomplex über. In Abwesenheit fremder Anionen (Oleat od. dgl.) ergibt sich ein relatives Maß der Komplexbildefähigkeit der verschiedenen Phosphate durch Titration bis zur beginnenden Trübung. Die Phosphatmengen, die bestimmte $Ca^{\cdot\cdot}$-Mengen in Lösung halten, hängen ab von dem p_H, der Temperatur und der $PO_4^{\prime\prime\prime}$-Konzentration. $Na_6P_6O_{18}$ ist um ein wenig günstiger als $Na_5P_3O_{10}$; bei 20° binden 2,2, bei 60° 3 P sich mit 1 Ca ($p_H = 8{,}5$). $Na_4P_2O_7$ vermag überhaupt keine Komplexe zu bilden. In Gegenwart fällender Anionen ist die Komplexbildung ausgeprägter beim Hexametaphosphat als beim Tripolyphosphat und im alkalischen Bereich ziemlich unabhängig vom p_H. Die Untersuchung geschah durch nur teilweise Komplexbindung des $Ca^{\cdot\cdot}$ in Gegenwart von Oxalat, dessen Überschuß sich leicht ermitteln läßt. Daneben gingen Versuche mit Marseiller Seife (K-Oleat). Die Auflösung gebildeter Ca-Seifen (Oleat und Laurat) infolge Komplexbildung erfordert noch einen gewissen Phosphatüberschuß (0,25 Mol), um die Dissoziation des Komplexes zurückzudrängen. Bei hohen Temperaturen (80°) sind die beiden Phosphate etwa gleich wirksam, aber schon bei 60° ist das $Na_6P_6O_{18}$ weitaus günstiger in seiner Wirkung. Neben optischen Prüfungen im Stufenphotometer kamen zur Kontrolle Schaummessungen in Frage. Wahrscheinlich bildet $Na_6P_6O_{18}$ dabei das Komplex $Na_4CaP_6O_{18}$.
Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Berman, S. S., und L. W. Tscherewatenko, **Versuche, Glasgemengebriketts in eine Fourcaultwanne einzulegen.** (Glastechn. Ber. **19**, 16, 1941.)

Die Staubverhütung gelang, wenn die auf einer

yd-Presse hergestellten Briketts mit 4—6 Proz. asser statt mit Bindemittel versehen worden waren. der Wanne zeigte sich eine stärkere Schaumbildung. R. E. Lg.

Säuberlich, K., **Einleitende Untersuchungen er bei der Trocknung von Braunkohle auftretende rnveränderungen.** (Braunkohle **39**, 315, 329 u. 340, 40.)

Sichergestellt ist, daß hauptsächlich die durch die ärmezufuhr verursachte Schrumpfung und die da- rch entstehenden Spannungen im Knörpel zu den rnveränderungen führen. Die Vermutung, daß h letztere jeweils mit zunehmender Trocknungstem- ratur oder anwachsender Auswachskorngröße (bei nst gleichen Bedingungen) vollziehen würden, wurde doch durch die Versuche nicht gestützt. Es ist nach deren Faktoren zu suchen als nach den durch das ärmegefälle im Knörpel veranlaßten Schrump- ngen. R. E. Lg.

Müller, E.-Lauchhammer, **Ursachen und Nutz- wendung aus Beobachtungen von Verpuffungen in ner Braunkohlen-Staubvoranlage.** (Braunkohle **40**, und 15, 1941.)

Die Vermutung, daß hierbei explosible Gasge- ische durch Ausgleichsfunken statischer Elektrizität zündet worden seien, ließ sich nicht aufrecht er- lten. Es zeigte sich, daß durch Luftsauerstoff hender Staub in Brand geriet. R. E. Lg.

Jorissen, W. F., H. G. Snijders und H. J. ink-Leiden, **Eine neue Methode zum Vergleich der slösenden Wirkung von fein zerteilten festen Sub- anzen auf explosive Gasgemische.** (Rec. Trav. chim. ays-Bas **59**, 957, 1940.)

Selbsttätige Vorrichtung zur Aufwirbelung des taubes in dem CH_4-Luftgemisch unmittelbar vor der ündung. Was von Gewichtsteil 1 von LiF geleistet ird, erfordert bei CaF_2 (auf das für praktische wecke besonders hingewiesen wird) = 2 bis 3, bei aCl = 2, NaBr = 5, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ und $BaSO_4$ = 38. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Jakob, A., und H. Mahl-Berlin, Inst. Rob. och, **Strukturdarstellung bei Bakterien, insbesondere e Kapseldarstellung bei Anaerobiern mit dem elek- ischen Elektronen-Übermikroskop.** (Arch. exp. Zell- rschg **24**, 87, 1940.)

Die aus einem Polysaccharid (M. Heidelberger, 923) bestehenden Kapseln haben der mikroskopischen ntersuchung oft große Schwierigkeiten bereitet. lit dem Färbemittel zugebrachter Alkohol, Karbol- äure, Tannin konnten die Plasmakolloide ober- ächlich flocken. Oder die Farbstoffe selbst könnten u künstlichen Hautbildungen führen. Verdächtig ar auch, daß die gefärbte Kapsel die Bakterien so ft nicht als geschlossener Sack umhüllten.

Mit dem Elektronenmikroskop der AEG lassen ich Gebilde darstellen, „die als Kapseln gedeutet erden könnten". Jedoch wird zugegeben, daß auch ier Artefakte durch kolloidchemische Veränderung m Vakuum der Apparatur oder unter dem Einfluß der uftreffenden Elektronen nicht ganz ausgeschlossen ind. R. E. Lg.

Schairer, E., J. Rechenberger, H. Gockel nd K. Patzelt-Jena, **Beitrag zur Frage des Vita- nin-A-Stoffwechsels.** (Virchow's Arch. pathol. anat. hysiol. **305**, 360, 1939.)

Vitamin A läßt sich wegen seiner starken Lumi- niszenz im UV leicht nachweisen. Hirt, der am Lebenden arbeitete, fand in der Leber Speicherung in den Sternzellen, während die formolfixierten Präpa- rate von Querrer vorzugsweise Speicherung in den Fettkügelchen der Leberepithelzellen zeigte. Die Nachprüfung ergab, daß das Vitamin A im Formalin langsam aus den Sternzellen [in die es wohl sehr rasch durch Phagozythose aufgenommen worden war, Ref.] langsam in jene Fettkügelchen diffundiert [die wohl an sich ein größeres Speicherungsvermögen haben, Ref.].

[In einer zweiten Arbeit (ebenda **307**, 124, 1940) wird die Verteilung des Vitamin A im Auge unter- sucht, die wegen Behebung der Nachtblindheit Be- deutung erlangt hat. 1891 hatte der Referent (Pho- togr. Archiv **32**, 119, 1891) festgestellt, das nach Santoningaben zuerst auftretende verstärkte Violett- sehen erfolge durch eine optische Sensibilisierung der Netzhautelemente durch den gelben Stoff. Später träte er in die vorderen Augenteile und erzeuge durch Filterwirkung Gelbsehen. Knies sagte dagegen 1898: Erst erfolgt Erregung, dann Lähmung der violett- empfindlichen Retinaelemente. Die von Schairer angewandte Untersuchungsart könnte über die Wan- derungstheorie entscheiden. — Dabei sei auch auf die Vitalfärbung im Auge von F. P. Fischer, Kolloid- Beih. **28**, 333, 1929, verwiesen.]

Die in der Klin. Wschr. **19**, 1251 (1940) festge- stellte Tatsache, daß Karotin sich langsamer verteilt als Vitamin A, ist darauf zurückzuführen, daß Karotin in wässeriger kolloider Lösung angewandt wurde. R. E. Lg.

Schopfer, W.-H.,Genf, **Untersuchungen über die Permeabilität der Gewebe gewisser Pflanzen für das Thiochrom, einen fluoreszierenden Vitalfarbstoff.** (C. R. Séances Soc. physique, Genève **57**, 108, 1940.)

Als Abkömmling des Vitamins Aneuron (durch Dehydrogenierung) ist dieser ungiftige fluoreszierende Vitalfarbstoff bemerkenswert. Er wird vornehmlich in den Vakuolen gespeichert. Von Bakterien wird er nicht aufgenommen. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Bresler, S. E., und J. I. Frenkel-Leningrad, UdSSR., Physikal.-Chem. und Physico-Technisches Institut, **Über die Form und den Charakter der ther- mischen Bewegung langkettiger organischer Moleküle und über die Elastizität von gummiähnlichen Sub- stanzen.** (Acta physicochim. URSS. **11**, 485, 1939.)

Mark und Kuhn setzen für ihre statistisch-kine- tische Deutung der Kautschukelastizität die freie Rotation um die einzelnen Bindungen voraus. Diese Voraussetzung halten die Verff. für untragbar und bilden daher eine mathematische Betrachtung der gleichen Probleme aus, welche die gehinderte Ro- tation berücksichtigt. Während bei Kuhn stets starke Knäuelung, ersichtlich an der Verkürzung des Ab- standes der Enden des Makromoleküles, auftritt, berechnen Verff. bis zu n = 16 Kettengliedern ge- streckte Makromoleküle, was den Verhältnissen bei Fettsäuren, Seifen usw. entsprechen würde. Das Stu- dium der mathematischen Entwürfe muß im Original geschehen, als Ergebnis erhält Verf. einen Ausdruck für den Elastizitätsmodul, welcher quadratisch mit der Temperatur zunimmt. Es zeigt sich jedenfalls, daß künftig die Rotationsbehinderung nicht nur berück- sichtigt, sondern sogar in den Mittelpunkt der Be- trachtungen gerückt werden muß. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Handbuch der Enzymologie. 2 Bde. Unter Mitwirkung von Fachgenossen bearbeitet und herausgegeben von F. F. Nord und R. Weidenhagen. XVIII, 1545 Seiten mit 163 Abbildungen. (Leipzig 1940, Akadem. Verlagsgesellschaft.) Preis brosch. RM 120.40, geb. RM 124.—.

Eine umfassende Darstellung der Enzymchemie vom rein Biologischen und Theoretischen bis zu ihrer Anwendung in Medizin und Technik bereitet nicht unerhebliche Schwierigkeiten wegen der besonders auf einigen Teilgebieten noch herrschenden, verwirrenden Fülle abweichender oder gegensätzlicher Ergebnisse und Anschauungen. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß die Herausgeber der bekannten „Ergebnisse der Enzymforschung" den Gedanken in die Tat umsetzten, nach den dort bewährten Grundsätzen den Forscher selbst zum Wort kommen zu lassen. Zweifellos bietet eine solche, mehr subjektive Behandlung eines jeden Fachgebietes einen nicht zu unterschätzenden Gewinn durch klare, sichere, kurze und übersichtliche Darstellung des Stoffes.

Eine Einleitung (R. Weidenhagen), die in einer Übersicht die wesentlichsten Ergebnisse der Enzymforschung streift, ist dem in 26 Fachbeiträgen behandelten Wissensstoff vorangestellt.

Vor dem Hauptteil, der die Beschreibung der einzelnen Enzymklassen enthält, und auch anschließend daran finden sich Beiträge, die jeweils bestimmte Fragestellungen physikalisch-chemischer, biologischer, technischer oder methodischer Natur allgemein und vergleichend behandeln. Unter ihnen seien hervorgehoben die ausgezeichneten Abschnitte über enzymatische Histochemie von H. Holter und K. Linderstrøm-Lang, optische Spezifität von Enzymen von W. Kuhn, physikalische Chemie und Kinetik von E. A. Moelwyn-Hughes, Redox-Potentiale von R. Wurmser, Fermentmodelle von W. Langenbeck, chemisch-konstitutive Ergebnisse an Fermenten von H. Theorell, enzymatische Adaptation von K. Linderstrøm-Lang, Fermente und Immunchemie von O. Westphal, Enzymologie der Tumoren von K. Köhler, Technologie der Enzyme von A. Hesse; ferner die Abschnitte über allgemeine Methodik der Enzymuntersuchungen und über Effektoren der Enzymwirkung von Th. Bersin, die viel Anregendes enthalten, aber in bezug auf Vollständigkeit und Genauigkeit, namentlich der Literaturzitate, manche Wünsche offenlassen.

Auch für die Behandlung der einzelnen Enzymgruppen sind im allgemeinen maßgebliche und geeignete Mitarbeiter gewonnen worden, so R. Ammon für die Esterasen, H. Albers für Phosphatasen, A. Ercoli-Mailand für Lezithasen, H. Bredereck für Nukleasen, H. Dyckerhoff für die Enzymsysteme der Blutgerinnung.

Hinsichtlich des Abschnittes über Amidasen und Proteasen von Th. Bersin gilt z. T. das oben für die Beiträge des gleichen Autors Gesagte. Manche interessante neue Ergebnisse sind hier offensichtlich mit Rücksicht auf den Beitrag von J. H. Northrop über Chemie der kristallisierten Enzyme weggelassen worden; doch hätte z. B. eine Würdigung der umfangreichen und prinzipiell wichtigen Arbeiten von H. Maschmann über Bakterienproteasen keinesfalls fehlen dürfen.

In das große Gebiet der Atmungs- und Gärungsenzyme teilen sich mit umfang- und inhaltsreichen Kapiteln W. Franke (Enzyme der Desmolyse), J. P Parnas (Glykogenolyse), F. F. Nord (alkoholisc Gärung) und K. Bernhauer (oxydative Gärunge

Ein Abschnitt über Kohlensäure-Anhydrase v J. W. Roughton bringt dieses physiologisch wichti und erst seit kurzem und so gut wie ausschließlich v ausländischen Verfassern bearbeitete Enzym eine breiteren Kreis nahe.

Das Erscheinen des Handbuches wird von all denen, die an der raschen Entwicklung des Enzy gebietes als wissenschaftlich Arbeitende oder int essierte Beobachter Anteil nehmen, dankend begrü werden. W. Graßmann (Dresden).

Zehn Jahre Elektronenmikroskopie. Ein Selbs bericht des AEG-Forschungsinstituts. Herausgegeb von Prof. Dr. Carl Ramsauer. 127 Seiten m 150 Abbildungen. (Berlin 1941, Julius Springe Preis geh. RM 4.—

Auch dem Kolloidchemiker ist in den letzt Jahren bekannt geworden, welch außerordentlic Bedeutung die Elektronenmikroskopie für sein Fa hat. Angaben wie „Vergrößerung 1:40000" sind ih keine Überraschungen mehr. Hier ist nun die G schichte. Sie begann 1930 mit einer Veröffentlichu von F. Brüche, die zuerst rein wissenschaftlich a mutete. Zwei Jahre danach, als er das Wort Elektr nenmikroskop prägte, mußte man aber die große B deutung für die Praxis ahnen.

Wer weniger Sinn für Geschichtliches hat, find in dem Buch einen Schatz an lehrreichen Abbildunge Studien über kolloide Lösungen, Rauche, Metallobe flächen, Bakterien usw.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Death and Dentistry. Von Prof. Dr. Mart H. Fischer-Cincinnati. (242 Seiten mit 62 Ab (Springfield, Ill. Ch. C. Thomas.) Ohne Preisangab

Martin H. Fischer, der durch seine Arbeit über Ödeme usw. den Kolloidchemikern hauptsächli dadurch bekannt geworden ist, weil er die Quellung a Stelle des Osmotischen setzte, wendet sich hier an d Zahnärzte. Er ist der Hauptvertreter der vor vierz Jahren von Frank Billing aufgestellten Lehre v der Fokalinfektion, d. h. dem Hinweis, daß Mikr organismen wie Bakterien durch schadhaft geworde Zähne eindringen und den Gesamtkörper schädig können.

Eine schematische Abbildung (S. 73) gibt sieb solcher Wege im Zahn und seiner nächsten Nachba schaft an. Natürlich muß er hierbei auch auf d natürlichen offenen Bahnen in diesen Geweben ei gehen. Die primär einsetzenden degenerativen Pr zesse, die mit hydropischen und trüben Schwellung beginnen, denen dann die Teilchenvergrößerung d Fettes in den Zellen, ferner die hyaline, kalkige u amyloide Entartung folgen, sind ihm wichtiger wie d Entzündungen. Auf Grund seiner Quellungsunte suchungen ist Fischer mit der Ringer-Lösung nic zufrieden, wenn sie zur Wundbehandlung Anwendu finden soll. Ihre Konzentration ist für intravenö Gaben angepaßt. Durch Verwundung verändert Gewebe hat aber ein so viel höheres Quellungsbestr ben, daß die Ringer-Lösung ihnen gegenüber wenig konzentriert (in der Ausdrucksweise der A hänger der osmotischen Theorie „hypotonisch") is In seiner Vorschrift: NaCl 10,5, $CaCl_2$ 0,84, KCl 0,4 Wasser 1000 g ist der Gehalt an $CaCl_2$ (trocken) meh mals so hoch wie bei Ringer, weil $CaCl_2$ noch we besser als NaCl die Quellung des Wundgewebes hera setzt. Auch im Abschnitt über die Bedeutung d

rungsart auf die Bildung und Erhaltung der nen- und Zahngewebe und bei der Einwirkung mgebung auf die Mikroorganismen geht Fischer nige kolloidchemische Fragen ein.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

instoffpolymerisation. Kurzes Handbuch der nerisationstechnik. Von Dr. Franz Krczil XXX, 817 Seiten mit 11 Abbildungen. (Leip- 940, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis n. RM 43.—, geb. RM 45.—.

er auf dem Gebiete der Technik der Oberflächen- bestens bekannte Verf. hat sich der sehr amen Aufgabe unterzogen, das auf dem Gebiete olymerisationstechnik erschienene Schrifttum hemischen Gesichtspunkt aus kritisch zu ordnen u würdigen. Daß der Verf. hierbei in der sach- Kritik der beschriebenen Verfahren sehr khaltend sein mußte, ist begreiflich im Hinblick f, daß das in Rede stehende Gebiet der Technik in vollem Flusse ist. Dessen ungeachtet bringt arstellung alles Wissenswerte, so daß bei der ischen Weiterentwicklung der Polymerisations- ik es jedem Forscher auf diesem Gebiet wertvolle te leisten wird. J. Reitstötter (Berlin).

Umsturz im Weltbild der Physik. Gemeinver- lich dargestellt von Ernst Zimmer. Mit einem twort von Dr. Max Planck, 5. erweiterte Auf- 294 Seiten mit 77 Abbildungen. (München Verlag Knorr & Hirth.) Preis kart. RM 4.50, RM 5.70.

Über die Vorzüge der Zimmer'schen Darstellung reits anläßlich der Besprechung der zweiten Auf- seines Buches (Kolloid-Z. **79**, Heft 1, 1937) be- et worden. Für sie spricht auch, daß jetzt bereits Auflage des Buches vorliegt. Diese stellt bis auf urch die experimentellen Ergebnisse der Kern- k bedingten Ergänzungen einen unveränderten uck der vorhergehenden Auflagen dar. Dies ist ern bedauerlich, als dadurch ein Eingehen auf die ige Auseinandersetzung fehlt, die gerade in den en Jahren durch die Schlagworte „deutsche" und ische" Physik die Aufmerksamkeit weiter Kreise t hat. Eine solche Betrachtung hätte sich sehr m Anschluß an die Beschreibung der Goethe- n Naturauffassung, wie sie ausführlich in der eitung gegeben wird, bringen lassen, oder aber sie in das letzte, naturphilosophische Kapitel ein- chten werden können. In der vorliegenden Form das Buch den Stand der geistigen Triebkräfte aus den Jahren 1933/34 wieder. Manche Äuße- , z. B. das Fazit, das der Verf. aus der Entwick- der heutigen Physik zieht: „Das wahrhaft Exi- ende ist das zugrunde liegende Mathematische" daher heute als überwunden gelten..

Der Verlag hat dem Buch wiederum eine vor- che Ausstattung zuteil werden lassen. Ausge- nete Wiedergaben auf Kunstdruckpapier von ographischen Originalaufnahmen von Beugungs- Nebelkammerbildern unterstützen wirkungsvoll arstellung. H. Teichmann (Dresden/Berlin).

Der Chemiker als Forscher. Die Grundlagen des ischen Wissens. Von Walter Kwasnik. (Ein- des Wissens, herausgegeben von Max Bense.) Seiten mit 43 Abbildungen. (München 1941, ag von R. Oldenbourg.) Preis geb. RM 4.80.

Ein vortreffliches Einführungsbuch, ebenso leicht ändlich wie wissenschaftlich sicher und auf dem igen Stand der Befunde beruhend. Nur S. 22, 25 und 26 (Aufbau der Elektronenschalen) sind kleine Ungenauigkeiten und S. 51 ist Loschmidt falsch geschrieben. A. Neuberg (Dresden).

Handbuch der Deutschen Zellwoll-Wirtschaft (Zellwolle, Spinnereien). Herausgegeben von C. Hilfrich. XXXI, 516 Seiten. (Berlin 1941, Verlag C. R. Arends.) Preis geb. RM 25.—.

Gerade jetzt, wo die Textilindustrie als eine der kriegswichtigsten Industrien im Vordergrund des Interesses steht, erscheint das vorliegende Handbuch, ein zweckmäßiges Nachschlagewerk für alle interessierten Kreise der Textilwirtschaft, zur rechten Zeit. Der Herausgeber hat sich zur Aufgabe gestellt, durch dieses Buch die so wichtige und notwendige Zusammenarbeit zwischen Zellstoff-Herstellern und -Verarbeitern zu erleichtern und zu fördern. Nach einem alphabetischen, Auskunft gebenden Verzeichnis der Fabrikmarken und Zellwoll-Erzeuger, folgt ein ausführliches Verzeichnis der Baumwoll-Kammgarn- und Streichgarn-Spinnereien mit vielseitigen Angaben, nach Gauen geordnet, im Umfange von nahezu 480 Seiten. Ein weiterer, in Vorbereitung befindlicher Band soll alles Wissenswerte über Weber, Färber und Ausrüster bringen. H.

Notizen.

Bemerkung zu der Arbeit:

Laminardisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle.

Von W. Feitknecht.

In dieser Arbeit[1]) sind die röntgenographisch zu erfassenden Strukturbesonderheiten disperser Stoffe, also Gitterstörungen und Teilchengrößeneffekte, als „Sekundärstruktur der Primärteilchen" bezeichnet worden. Nun wird der früher oft in allgemeinem Sinne gebrauchte Begriff „Sekundärstruktur" in neuerer Zeit vorwiegend für die Art der Zusammenlagerung und Verwachsung der Einzelteilchen verwendet; von R. Fricke ist er stets in diesem Sinne verstanden worden.

Die Unterzeichneten haben sich über diese Benennungsfrage brieflich auseinandergesetzt und sind zu der folgenden Einigung gelangt:

Der Name „Primärstruktur" bleibt für die Gitterstruktur erhalten. Die Gitterstörungen in ihren verschiedenen Formen, also Veränderungen und Schwankungen der Netzebenenabstände, unregelmäßige Gitterstörungen, periodische Gitterstörungen, unregelmäßige Verschiebungen von einzelnen Netzebenen oder Schichtpaketen in Schichtengitter usw., möchten wir künftig als „Störstruktur" bezeichnen. Bei den Eigentümlichkeiten, die in der oben erwähnten Arbeit als „Sekundärstruktur der Primärteilchen" zusammengefaßt wurden, sollen künftig auseinandergehalten werden „Größe", „Form" und „Störstruktur".

Der Name „Sekundärstruktur" soll die Art der Zusammenlagerung bzw. Verwachsung der Primärteilchen zu größeren Aggregaten umfassen.

R. Fricke, Stuttgart. W. Feitknecht, Bern.

[1]) W. Feitknecht, Kolloid-Z. **92**, 258; **93**, 66 (1940).

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 94 und 95

(1941)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**94** oder **95**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abderhalden, E., Abwehrfermente. B. **95**, 129
— Lehrbuch der physiologischen Chemie. B. **95**, 263
Abrams, J., s. K. Söllner
Adkins, H., Rolle des Katalysators. R. **94**, 229
Akamatu, H., Messung einer kleinen Menge von Stoffen, die an der Grenzfläche Fest/Flüssig adsorbiert sind. R. **95**, 121
— s. a. J. Sameshima
Albers, D., Nachprüfung der polarographischen Prager Krebsreaktion. R. **94**, 362
— Beeinflussung der Phosphatase verschiedenen Reinheitsgrades durch Ultraviolett- und Röntgenstrahlen. R. **94**, 365
Alister, C. R. Mc, s. E. L. Stout
Allison, H. J., s. B. W. Rowland
Amlong, H. U., Wirkung und Wanderung des Wuchsstoffes in der Wurzel. R. **95**, 254
Ammann, E., Entwicklung und wirtschaftliche und technische Bedeutung der Hartmetalle. R. **94**, 117
Anderson, H. V., und F. P. Hochgesang, Reaktion zwischen Kupfersulfat und Natriumsilikat. R. **94**, 231
Angelescu, E., und T. Manolescu, Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser. Viskosität von Na- und K-Stearatlösungen in Gegenwart einiger Phenole. O. **94**, 319
Annersten, S., Experimentelle Untersuchungen über die Osteogenese und die Biochemie des Frakturkallus. B. **95**, 128
Anzilotti, W. F., s. R. J. Thomas
Ardenne, M. v., H. Friedrich-Freksa und G. Schramm, Elektronenmikroskopische Untersuchung der Präzipitinreaktion von Tabakmosaikvirus mit Kaninchenantiserum. R. **95**, 341
Arens, K., Bestimmungen des Turgordruckes an einer Einzelzelle mit dem Manometer. R. **94**, 235
Arrhenius, S., Dielektrische Untersuchung von Kohlenoxydhämoglobin und von mit Fremdstoffen versetzten Kohlenoxydhämoglobin-Lösungen. R. **94**, 110
Asai, T., Photoleitfähigkeit von Halbleiterschichten einiger Sulfide und Selenide von Schwermetallen. R. **95**, 120
Asbeck, W. K., s. F. Wachholtz
Avisier, I., s. W. Scheele
Axon, P. E., Polierte Lagen auf Nickel. R. **95**, 347

Bachmann, D., Untersuchung naß arbeitender Schwingmühlen. R. **94**, 124
Badenhuizen, N. P., Wachstum und Korrosion des Stärkekorns in Verbindung mit unserer heutigen Kenntnis der mikroskopischen und chemischen Organisation. R. **94**, 233
Bader, E., s. K. Dirr
Badger, A. E., W. Weyl und H. Rudow, Wirkung der Wärmebehandlung auf die Farbe von Goldrubinglas. R. **95**, 347
Bailey, A. J., und R. M. Brown, Variation der Durchmesser von Zellulosefibrillen. R. **95**, 350
Bain, J. W. Mc, J. R. Vinograd und A. Wilson, Oberflächenspannung im PLAWM-Trog. R. **94**, 108
Balint, P., und M. Balint, Die chemische Zusammensetzung der menschlichen Bluteiweißkörper. — Unterfraktionen der Plasmaproteine normaler Personen und nicht fiebernder Kranker. R. **95**, 123
Balls, A. K., und S. R. Hoover, Verhalten von Ovomuzin bei der Verflüssigung von Hühnereiweiß. R. **95**, 259
Baltzer, J., und J. E. Nafe, Photographische Umkehr mit Röntgenstrahlen. R. **95**, 347
Bamann, E., und K. Myrbäck, Methoden der Fermentforschung. B. **94**, 126, 242; **95**, 129, 263
Banerjee, B., s. W. Franke
Banfield, W. J., s. F. R. Hunter
Bank, O., s. H. G. Bungenberg de Jong
Baron, E., Synärese der Getreidekleber. R. **94**, 123
Baroni, A., Kobaltoxyde. R. **94**, 110
Barrett, H. M., A. W. Birnie und M. Cohen, Adsorption von Wasserdampf auf Kieselsäure-Oberfläche, gemessen durch direkte Wägung. R. **94**, 231
Barrows, F. L., Lamellare Struktur der Zellulosemembran der Baumwollfaser. R. **94**, 238
— Lamellenstruktur von Zellulosemembranen in Baumwollfasern. R. **95**, 254
Bassi, F., s. A. Pongratz
Bastien, P., Einfluß der Grenzflächenspannung auf die Korngröße bei der Verfestigung von Metallegierungen. R. **94**, 107
Baukloh, W., und G. Henke, Einfluß von Metallen und Metalloxyden auf den Zerfall von Kohlenoxyd. R. **94**, 117
Bavink, B., Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften. B. **94**, 242
Bayer, K., Einsatz von Zink und Zinklegierungen, besonders die Korrosion. R. **95**, 255
Bayerle, H., Verdaulichkeit von Tumorgewebe durch normale Enzyme. R. **94**, 371. — Verhalten von Tumorproteinen gegen Pepsin und Trypsin. R. **95**, 122
— und G. Borger, Optische Drehung von Glutaminsäure aus nekrotischem Gewebe. R. **95**, 124
— und F. H. Podloucky, Vorkommen von d-Peptidasen in normalen und karzinomatösen Organen. R. **94**, 373
Beck, J., Konstruktion einer 10 kW-Drehanodenröntgenröhre nebst Versuchen über die Struktur von Salzlösungen. R. **95**, 340
Becker, H. E. R., Oberflächenviskosität. R. **94**, 359
Behrman, A. S., und H. Gustafson, Entfernung von Kieselsäure aus Wasser. R. **95**, 352
Belani, E., Gemengemischen und Brikettieren in der Glasindustrie. R. **95**, 256
Berg, G., Ist die Entstehung des Lebens aus Anorganischem erklärbar? R. **95**, 346
Bergek, Tr., s. E. Hägglund
Berman, S. S., und L. W. Tscherewatenko, Einlegen von Glasgemengebriketts in eine Fourcaultwanne. R. **95**, 352

ertalanffy, L. v., Der Organismus als physikalisches System. R. **95**, 344
ertolini, M., s. E. Crepaz
etz, L. D., C. A. Noll und J. J. Maguire, Entfernung von Kieselsäure aus Wasser auf kaltem Wege. R. **94**, 240
eyschlag, R., Der heutige Stand der Lignitverwertung. R. **94**, 121
ialkowsky, H. W., und T. R. Probst, Änderungen der Papiermasse. R. **94**, 121
ickel, A., Strahlenbedingte Änderung der ernährungsphysiologischen Wirkung von nativem Eiweiß und einzelnen Aminosäuren. R. **94**, 365
iczysko, H., Zusatz von Weichmachern zum Spinnbad beim Flachs-Naßspinnen. R. **94**, 237
iebl, R., Zellphysiologische Beobachtungen an Hookeria lucens (L.) Sm. R. **95**, 254
iedermann, F., s. H. Dyckerhoff
illings, D. E., s. W. P. Pietenpol
iltz, H., und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen. B. **94**, 243
irge, G. W., s. D. A. Reynolds
irnie, A. W., s. H. M. Barrett
lache, H., Tablettieren der Kunstharz-Preßmassen. R. **95**, 261
links, L. R., Bioelektrische Potentiale bei Halicystis. R. **94**, 363
- und M. J. Pickett, Wirkung oxydierender und reduzierender Mittel auf das bioelektrische Potential von Nitella. R. **94**, 363
lix, G., Chemie der Blutserumsphosphatide. R. **94**, 374
- Vorkommen von Triglyzerin im Blutplasma. R. **95**, 122
loch, H., Ein Potenzierungseffekt bei Bakteriophagen. R. **94**, 108
- Experimentelle Untersuchungen über Beziehungen zwischen Bakteriophagen und malignen Tumoren. R. **94**, 114
lom, A. V., Korrosion der Kunststoffe. R. **94**, 241
lott, J. F. T., und D. L. Samuel, Fließcharakteristiken von Schmierfetten auf Kalkbasis. R. **95**, 257
lunck, F. H., und D. R. Carmody, Katalytische Alkylierung von iso-Butan mit gasförmigen Olefinen. R. **95**, 252
oedeker, K., Lösungen mit anomaler Zähigkeit. O. **94**, 161
oer, J. H. de, und J. D. Fast, Elektrolyse fester Lösungen von Sauerstoff in metallischem Zirkon. R. **94**, 112
öning, P., Raumladungen und Spannungsverteilung in Isolierstoffen. O. **94**, 31
- Temperaturabhängigkeit des elektrischen Durchschlags fester Isolierstoffe. O. **95**, 181
onnell, W. S., L. Byman und D. B. Keyes, Oberflächenspannung von Mischungen von Äthylalkohol und Wasser. R. **95**, 337
orger, G., s. H. Bayerle
orgström, G., s. J. A. Hedvall
orn, H. J., und K. G. Zimmer, Schwebstoff-Filter. R. **94**, 376
orries, B. v., s. H. Ruska
orrmann, W., Teer, seine Gewinnung und Verarbeitung. B. **95**, 129
ournot, K., Geschmacks- und Aromastoffe. R. **94**, 123
oye, E., Cumaronharz. R. **94**, 125; **95**, 258
randt, A. v., Bestimmung der Zelluloseabbaufähigkeit natürlicher Gewässer. R. **95**, 252
Brante, G., Cholin- und Kolaminphosphatide des Blutserums bei alimentärer Lipämie. R. **95**, 122
Brecht, W., und E. Liebert, Kennzeichnung des Verhaltens der Papiere gegen Tinte. R. **95**, 349
Bredée, H. L., Die mizellare oder makromolekulare Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates. O. **94**, 81
Bredov, Das Papier und seine Eigenschaften als Kartenzeichen- und Druckträger. R. **94**, 122
Bresler, S. E., und J. I. Frenkel, Form und Charakter der thermischen Bewegung langkettiger organischer Moleküle und Elastizität gummiähnlicher Substanzen. R. **95**, 353
Brieghel-Müller, A., Filtrationsuntersuchungen. O. **95**, 82
Briegleb, G., Atome und Ionen. B. **95**, 128
Brien, P., Ursprung der reproduktiven Zellen bei den Tieren. R. **95**, 342
Brintzinger, H., Kaliumsulfat-Zellstoff, ein neuer hochwertiger Zellstoff. O. **95**, 212
Brock, N., H. Druckrey und H. Herkan, Kerngifte und Zytoplasmagifte. R. **95**, 343
Brodersen, Forderungen an einen leistungsfähigen Lack als Korrosionsschutz. R. **94**, 122
Brown, B. M., s. A. A. Vernon
— R. M., s. A. J. Bailey
Bruner, W. M., s. V. W. Ware
Bruun, J. H., s. R. W. Harkness
Buchmann, W., Angriffsbeständigkeit von Kunststoffen. Ihre Bestimmung und Ausnutzung am Beispiel des Igelit PCU. R. **95**, 261
Buchner, G., und C. Lüdecke, Taschenbuch für die Wachsindustrie. B. **95**, 129
Bukatsch, Fr., und M. Haitinger, Fluoreszenzmikroskopische Darstellung des Zellinhaltes, insbesondere des Cytoplasmas und des Zellkerns. R. **94**, 234
Bungenberg de Jong, H. G., und O. Bank, Morphologie von Komplexgelkörpern. R. **94**, 233
Burckhardt, K., Durchlässigkeit der Blut-Liquor-Schranke und der Placenta für Bakteriophagen. R. **94**, 114
— Verhalten von Staphylokokken- und Subtilisbakteriophagen gegenüber der Blut-Liquor-Schranke. R. **94**, 114
Burgstaller, F., und R. Sonderhoff, Einfluß der Art der Bleiche auf die Leimbarkeit von Sulfitzellstoff. R. **95**, 349
Burmeister, H., Emaillelacke als Drahtlacke in der Elektrotechnik. R. **94**, 122
— Praktische Erfahrungen mit Isolierlacken, insbesondere auf Kunstharzgrundlage. R. **95**, 126
Burström, H., Schwermetallkatalyse der Nitratassimilation. R. **94**, 235
Büsing, K. H., und F. Pertes, Askorbinsäurebildung des B.-prodigiosus aus Xylose. R. **94**, 372
Buswell, A. M., s. T. E. Larson
Butler, J. A. V., Verwendung der Löslichkeit zur Kennzeichnung der Reinheit von Proteinen. R. **94**, 361
Byman, L., s. W. S. Bonell

Cannan, R. K., s. L. G. Longsworth
Carmody, D. R., s. F. H. Blunck
— W. H., Nebenprodukte der Kohle. Vergilben von Inden-Kumaronharzen. R. **95**, 258
Chambard, P., und R. Garnot, Schwellung der Haut unter verschiedenen Salzlösungen. R. **95**, 348

Chambers, H. H., und A. King, Diskontinuitäten bei Adsorptionsprozessen. R. **94**, 107
Chezauls Meyer, Th. de, s. E. Elöd
Clara, M., Färberischer Nachweis des Schleimes in den Drüsenzellen beim Menschen. R. **94**, 240
Claude, A., Einige Bestandteile von normalen und Tumorzellen. R. **94**, 115
Clusius, K., Staubabscheidung durch Thermodiffusion. R. **94**, 227
Cohan, L. H., und Gl. E. Meyer, Eigenschaften von Flüssigkeiten in feinen Kapillaren. R. **94**, 230
Colm, E. M. Mc, Hevea-Latex-Schlamm. Existenz einer Schlammfraktion im frischen nicht konservierten Latex. R. **95**, 348
Colton, R. A., s. F. N. Rhines
Correns, C. W., Messung der sog. Kristallisationskraft. R. **94**, 107
— Korngrößenverteilung in Blauschlick und rotem Ton in den feinsten Fraktionen. R. **94**, 112
— Löslichkeit von Kieselsäure in schwach sauren und alkalischen Lösungen. R. **94**, 112
Couzens, E. G., J. A. Hetherington und L. W. Turner, Einfluß der Molekülgröße auf die Eigenschaften industrieller Thermoplastiks. R. **94**, 125
Craemer, K., Praktische Bedeutung von Kunststoffdispersionen auf dem Gebiet der Lederaustausch-Produkte. R. **95**, 261
Crämer, G., Ein Verfahren, Nitrate im Gewebe sichtbar zu machen. R. **94**, 125
Crepaz, E., und M. Bertolini, Plastische Massen aus Lignin. R. **95**, 261
Crouse, W. A., s. G. M. Kline
Cruse, K., s. H. Ulich
Czakó, L., s. J. v. Novák

Dankov, P. D., Mechanismus der Bildung und Entwicklung des latenten photographischen Bildes. R. **94**, 119
Dallmann, H., Porentabelle. B. **95**, 264
D'Ans, J., s. Smith
Dawihl, W., Vorgänge bei der Abnutzung von Hartmetallen. R. **94**, 117
Dawson, D. H., und R. D. Nutting, Kreidigwerden von Außenanstrich-Farblacken mit TiO_2-Pigment. R. **95**, 258
— E. H., s. I. S. Hall
Day, D., Stärkebildung in der Tabakpflanze bei Kalimangel. R. **94**, 115
Dean, R. B., und O. Gatty, Adsorptionspotentiale. R. **94**, 107
— T. R. Noonar, L. Haege und W. O. Fenn, Durchlässigkeit der Erythrozyten für radioaktives Kalium. R. **95**, 345
Deforges, A., Färbung und Fettung von Chromleder. R. **94**, 237
Degering, E. F., s. A. R. Padgett
Dehlinger, U., und E. Wertz, Keimbildung in wässeriger Lösung. R. **95**, 339
Delmonte, J., Dauerhaftigkeit der physikalischen Eigenschaften plastischer Kunststoffe. R. **94**, 241
Deloffre, G., Beeinflussung des Kernquellungsvermögens durch Wundentzündung. R. **94**, 364
Demann, W., und H. Porsch, Extraktion von Pech. R. **94**, 122
Depew, H. A., und A. C. Eide, Einfluß der Gestalt weißer Pigmentteilchen auf die Lichtundurchlässigkeit. Spießförmiges ZnS in Form von Wurtzit. R. **95**, 256
Derlich, R., s. Fr. Pels Leusden
Desreux, V., s. R. M. Herriott
Déverin, L., Die oolithischen Eisenmineralien des Doggers der schweizer Alpen. R. **95**, 342
Dillenius, H., Gebrauchswert-Ermittlung an Zellwollfasern. R. **95**, 348
Dirr, K., und E. Bader, Aminosäurenabbau und Serumeiweißkörper. R. **95**, 346
Dixson, H. Ph., Beziehungen zwischen Papierblatt und der Beschaffenheit der Faseroberfläche. R. **95**, 349
Dobinski, S., Struktur polierter Metallflächen. R. **95**, 338
Dobrowsky, A., Theoretische Betrachtungen über Emulsionen und ihre Entmischung. O. **95**, 286
Dörrie, H., Grundriß der Physik. B. **95**, 262
Drawert, H., Stoffaufnahme durch die lebende pflanzliche Zelle: Rhodamine. R. **94**, 235
Dröscher, Th., s. A. Küntzel
Druckrey, H., und R. v. Goeldel, Verkürzung der Blutgerinnung durch Oxalat. R. **95**, 121
— s. a. N. Brock
Dunken, H., Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Quecksilber. R. **94**, 229
— I. Fredenhagen und K. L. Wolf, Übermolekülbildung in Grenzflächen. O. **95**, 186
Dyachenko, P. F., und K. F. Shelpakova, Gerbung von Kasein durch Aldehyde. R. **94**, 121
Dyckerhoff, H., F. Biedermann und R. Marx, Gerinnungssystem des Plazentarblutes. R. **95**, 342
— und D. Gigante, Vorkommen von Phytothrombin in Papain. (Beziehungen des Papains zum Blutgerinnungssystem.) R. **94**, 373
— und R. Marx, Blutzerfallsgifte und ihre Bedeutung für Bluttransfusion und Blutkonservierung. R. **95**, 342
— und G. Ruhl, Antithrombingehalt des Blutes im anaphylaktischen Zustand. R. **94**, 371

Ebbecke, U., Gerinnung eines Kieselsäuregels im Vergleich zur Plasmagerinnung. R. **94**, 360
— Fibringerinnung als Polymerisationsvorgang. R. **94**, 372
— und R. Haubrich, Viskositätsverhalten von Faden- und Kugelmolekülen, insbesondere Glykogen und Stärke, in komprimierten Flüssigkeiten. R. **94**, 360
Eckert, P., H. Riedel und E. Eder, Alkalilöslichkeit von Viskosefasern in Abhängigkeit von der Streckung. R. **94**, 237
Eggertsen, F. T., s. J. M. Kolthoff
Egloff, G., J. C. Morell, G. B. Zimmermann und W. E. Lemen, Kracken von Kohlenteeren und -destillaten. R. **95**, 257
Eichenberger, E., Kolloidchemische Probleme bei der Holzverzuckerung und der Verarbeitung der Holzzuckerwürzen. R. **95**, 352
Eide, A. C., s. H. A. Depew
Eisner, A., G. C. Sprunk, L. Clarke, C. H. Fisher und H. H. Storch, Hydrierung typischer nordamerikanischer Splintkohlen. R. **95**, 251
Ekwall, P., und L. G. Lindblad, Konstitution der verdünnten Seifenlösungen: Die Hydroxylionenaktivität der Natriumlauratlösungen bei 20°. O. **94**, 42
Elm, A. C., s. J. L. Overholt

Elöd, E., H. Nowotny und H. Zahn, Reaktionsfähigkeit der Wolle. R. **94**, 238
— — — Aufbau der Wolle und deren Reaktionsfähigkeit. O. **95**, 81
— und Th. Schachowskoy, Einwirkung von Palatinechtfarbstoffen auf Kollagensubstanz. O. **94**,188
— — und H. Pfeifer, Beeinflussung der Lichtabsorption von Cr-III durch polare Gruppen einiger organischer Verbindungen (Theorie der mineralischen Gerbung). O. **94**, 328
— — und Th. de Chezauls Meyer, Lichtabsorptionsmessungen an Chromsalzlösungen in Gegenwart einiger polarer bzw. ionogener Gruppen (Theorie der mineralischen Gerbung). O. **94**, 333
— und G. Schmitt, Quellung gefärbter Wollen. R. **94**, 120, 236
Elvegard, E., und G. Sjöstedt, Halogensilberfilme auf Hydratzellulose. R. **94**, 119
Endell, K., H. Reininger, H. Jensch und P. Czaki, Bedeutung der Quellfähigkeit toniger Bindemittel für Gießereisande. R. **95**, 256
— s. a. H. Hellbrügge
Endres, W., Verhalten porös und dicht gebrannter Porzellan-Isolatoren in hochfrequenten Wechselfeldern. R. **94**, 118
Erbring, H., s. M. Takei
Esch, W., und R. Nitsche, Laboratoriumsverfahren für den Abbau von Buna S und Buna SS. R. **94**, 241
Eyer, H., und A. Rohrmann, Kälte-Hochvakuumtrocknung empfindlicher biologischer Substrate. R. **95**, 340

Fast, J. D., s. J. H. de Boer
Feitknecht, W., Bemerkung zu der Arbeit: Laminardisperse Hydroxyde und basiche Salze zweiwertiger Metalle. N. **95**, 355
Ferényi, J., Filtration mit aktivierten Kieselguren. B. **95**, 264
Feulgen, R., Von der Nuklealfärbung zum Plasmalogen. R. **94**, 124
Fiedler, H.W., und H.Wild, Imprägnierwirkung bei Papier und Papiererzeugnissen. R. **95**, 349
Finch, J. M., Isolationspapiere in der Telefon-Industrie. R. **94**, 238
Fischer, H., Fortschritte der Chlorophyllchemie. R. **95**, 344
— M., s. A. Schöberl
— M. H., Death and Dentistry. B. **95**, 354
Fisher, C. H., s. H. H. Storch
Flood, H., Herstellung und anorganisch-chromatographische Anwendung von ionenaustauschfähigem Papier. R. **95**, 252
Forbes, W. C., und H. A. Neville, Katalytische Methoden zur Erhöhung des Gehalts an Ungesättigtheit in fettartigen Verbindungen großer Kettenlänge, Dehydrierung von Rizinusöl. R. **95**, 338
Ford, T. F., A. G. Loomis und J. F. Fidiam, Das kolloide Verhalten von Tonen in Beziehung zu ihrer Kristallstruktur. R. **94**, 112
Fordyce, C. R., s. C. J. Mahn
Franke, W., und B. Banerjee, Isolierung von Desmolasen aus Mikroorganismen: Isolierung von Bakteriendehydrasen nach dem Frier- und Autolyseverfahren. R. **95**, 122
Fraps, G. S., A. R. Kemmerer und S. M. Greenberg, Karotin und Lykopen. R. **94**, 123
Fraser, D. F., Einfluß von Petroleumprodukten auf Neopren-Vulkanisate. R. **95**, 348
Fredenhagen, L., s. H. Dunken
Frenkel, J. I., s. S. E. Bresler
Freudenberger, H., Reaktion der Schließzellen auf Kohlensäure und Sauerstoffentzug. R. **94**, 367
Frey-Wyssling, A., s. L. Pfenniger
Friedrich-Freksa, H., Bei der Chromosomenkonjugation wirksame Kräfte und ihre Bedeutung für die identische Verdopplung von Nukleoproteiden. R. **94**, 365
— s. a. M. v. Ardenne
Fritsch, A., und N. Jámbor, Anionenaufnahme im Pickel. R. **94**, 237
Fröhlich, P., und L. Gombay, Negativ polarisierte Emission der Gelatine-Farbstoffphosphore. O. **94**, 147
Frölich, K., Optische Verwendbarkeit organischer Gläser und optischer Filter. R. **94**, 377
Frondel, Cl., Wirkung von Farbstoffen auf die Kristalltracht und die optischen Eigenschaften von NaF, LiF, NaCl, KCl, KBr und KJ. R. **94**, 107

Galli, F., s. F. Magrassi
Ganz, J., s. E. R. Theis
Ganzinger, K., Schädigende Wirkung von Hexamethylentetramin auf pflanzliche Zellen und sein Permeiervermögen. R. **94**, 234
Gärtner, H., Röntgenfeinstruktur-Untersuchungen an Porzellanstaublungen. R. **95**, 253
Gatty, O., s. R. B. Dean
Geck, W. H., Faserstaubexplosionen. R. **94**, 235
George, H. P., Wirkung der Korngröße auf die Diffusion im Kupfer-Zinksystem. R. **94**, 235
Geßner, Fr., Die Osmoregulation der Wasserpflanzen. R. **94**, 116
Giese, W., Silizium, Silikate und Silikose. R. **94**, 365
Gigante, D., s. H. Dyckerhoff
Gilmore, B. H., C. J. Munter und E. R. Burrett, Natriummetaphosphat in der Wäscherei. R. **94**, 239
Glidden, K. E., s. G. A. Richter
Gnamm, H., Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel. B. **95**, 264
Goeldel, R. v., s. H. Druckrey
Goheen, G. E., Überführung von Naphthensäuren in Naphthenkohlenwasserstoffe. Chemische Konstitution. R. **95**, 259
Golusda, G., Rekristallisation in der Petrographie nebst einem experimentellen Beitrag zur Rekristallisation von Steinsalz, Sylvin und Anhydrit. R. **95**, 121
Gombay, L., s. P. Fröhlich
Gönnert, R., s. W. Kikuth
Gordon, H., Durchlässigkeit der proximalen Tubuli concorti in der Niere des Carassius carassius. R. **94**, 368
Gorin, M. H., s. B. S. Moyer, S. Velick
Gortner, R. A., und C. Hamalainen, Eiweißfilme und Verhalten roher Stärke gegenüber Diastase. R. **94**, 359
Götze, J., und H. Socher, Sensibilisierung des Halogensilbers durch Zyaninfarbstoffe. R. **94**, 120
— K., Kunstseide und Zellwolle nach dem Viskoseverfahren. B. **95**, 126
— „Hochveredlung" von Zellwolle. R. **95**, 349
— und A. Reiff, Einwirkung von Wärme auf Fasern aus Hydratzellulose. R. **95**, 349

Graf, L., Entstehung des Rekristallisationsschaubildes unter Berücksichtigung des Einflusses der Erhitzungsgeschwindigkeit. R. **94**, 117
Graffi, A., Intrazelluläre Benzpyrenspeicherung in lebenden Normal- und Tumorzellen. R. **94**, 125
— und H. Maas, Eignung des Benzpyrens zur fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung fett- und lipoidreicher Strukturen in lebenden Zellen und Mikroorganismen. R. **94**, 124
Gralén, N., Polydispersitätsbestimmungen aus Diffusionsmessungen nach der Lamm'schen Skalenmethode. O. **95**, 188
Graßmann, W., Mineralgerbung und andere nicht rein pflanzliche Gerbungsarten. B. **94**, 127
— W. Volmer und V. Windbichler, Dipeptidase. R. **94**, 368
Gróh, J., Die Serumproteine mit besonderer Rücksicht auf die Blutgruppen. O. **94**, 1
Groß, W., s. K. Herzberg
Grosse, A. V., und V. N. Ipatieff, Katalytische Dehydrierung gasförmiger Paraffine. R. **95**, 337
— J. C. Morrell und J. Mattox, Katalytische Zyklisierung aliphatischer zu aromatischen Kohlenwasserstoffen. R. **95**, 337
Grüning, W., Scherelastizität an der Oberfläche von Suspensionen und Solen, insbesondere von Fibrinogenlösungen. O. **94**, 164
— Fibrinolyse. R. **94**, 374
— s. a. E. Wöhlisch
Gustavson, K. H., Reaktion des Formaldehyds mit Proteinen. R. **95**, 256
— s. a. A. S. Behrman
Györffy, B., Wirkungsmechanismus des Kolchizins. R. **95**, 342

Haas, R., Antigeneigenschaften von Papainpräparaten. R. **94**, 375
Hacker, W., Die Konzentrationsänderung in Elektrolytlösungen bei der Filtration durch Kollodiummembranen. O. **94**, 11
— Zusammensetzung der Ultrafiltrate von Elektrolytlösungen und Solen unter Wirkung des Sieb-effekts der Kollodiummembranen. O. **95**, 194
Hägglund, E., Tr. Bergek, G. Carlsson und B. Wadman, Imprägnierung des Holzes bei der Sulfitzellstoffkochung und ihre Bedeutung für Ausbeute und Qualität des Zellstoffes. R. **94**, 121
Haitinger, M., s. Fr. Bukatsch
Halfter, G., s. F. Scheffer
Hall, I. S., und E. H. Dawson, Einfluß des Luftfilms auf die Emulsionsbildung. R. **95**, 259
Haller, P. de, Erosion und Kavitationserosion. R. **94**, 235
— R., Kongorubin. O. **94**, 199
— Hydrokolloide Zellulose und Zellulosehydrosole. O. **94**, 310
Hallervorden, J., Die zentralen Entmarkungskrankheiten. R. **94**, 114
— Kreislaufstörungen in der Ätiologie des angeborenen Schwachsinns. R. **94**, 115
Hamalainen, C., s. R. A. Gortner
Hansen, L. A., W. S. Samuel jr. und P. A. Forni, Wasserdampfabsorption durch Vermikulit und die daraus gewonnene Kieselsäure. R. **95**, 260
Harders-Steinhäuser, M., s. G. Jaime
Harkness, R. W., und J. H. Bruun, Naphthensäuren aus dem Erdöl der Golfküste. Zusammensetzung der höher siedenden Säuren. R. **95**, 259
Harrington, R. A., und H. R. Nelson, Untersuchungen anodisch abgeschiedener dünner Schichten mit Elektronenbeugung. R. **94**, 359
Harris, E. E., J. Saeman und E. C. Sherrard, Hydrierung von Lignin in wässerigen Lösungen. R. **95**, 350
Härtel, O., Physiologische Studien an Hymenophyllaceen. R. **94**, 234
Hartung, E. J., s. B. C. Mc Mahon
Haß, G., und H. Kehler, Eine temperaturbeständige und haltbare Trägerschicht für Elektroneninterferenz-Aufnahmen und übermikroskopische Untersuchungen. O. **95**, 26
Haubrich, R., s. U. Ebbecke
Hauer, s. Heupke
Hausam, W., und G. Kroker, Verhalten der Schweinehaut bei der Salzung. R. **94**, 120
Hauser, E. A., und M. B. Leggett, Farbreaktionen zwischen Tonen und Aminen. R. **94**, 236
Hedvall, J. A., Eigenschaften trennender Grenzflächenschichten, ein wichtiges Problem in der chemischen Technologie. R. **95**, 250
— G. Borgström und G. Cohn, Photoaktivität fester Stoffe. O. **94**, 57
— P. Wallgren und S. Månsson, Ein strukturempfindlicher photochemischer Effekt an Schichtgittersubstanzen. O. **95**, 33
Heim, F., Allergie und vegetatives Nervensystem. R. **95**, 343
Hellbrügge, H., und K. Endell, Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und Flüssigkeitsgrad von Hüttenschlacken sowie ihre technische Bedeutung. R. **95**, 347
Hellmers, J. H., und H. Udluft, Mineralogische Untersuchungen zur Silikosefrage. R. **94**, 116
Henke, G., s. W. Baukloh
— H., s. F. Müller
Henning, K., und F. Villforth, Bakteriensymbiose in höheren Pflanzen und ihre Beeinflussung durch „Leitelemente". R. **94**, 375
Henry, H. F., s. L. B. Snoddy
Hepp, L., Konservierung von Blutplasma. R. **95**, 251
Herfeld, H., Untersuchung von Austauschgerbstoffen nach dem Filterverfahren. R. **95**, 348
— Wasserdampfdurchlässigkeit von Leder und Austauschwerkstoffen für Leder. R. **95**, 348
Heringa, G. C., W. F. Leyns und A. Weidinger, Wasseradsorption der Kornea. R. **95**, 344
— W. C., und A. Weidinger, Bau und Leistungsfähigkeit des Bindegewebes. R. **95**, 346
Herrera, A. L., Bulletin du Laboratoire de Plasmgenie. B. **94**, 128
Herriott, R. M., V. Desreux und J. H. Northrop, Fraktionierung von Pepsin. R. **94**, 364
Herzberg, K., Influenza-Virus-Stämme. R. **94**, 113
— und W. Groß, Influenza: Isolierung eines filtrierbaren Pneumonieerregers durch den Mäuseversuch und seine Darstellung. R. **94**, 113
Heß, K., und E. Steurer, Vergleich von Endgruppenbestimmung u. Viskosität bei Zellulose. R. **94**, 121
Hetherington, J. A., s. E. G. Couzens
Hetzer, J., Alkylierte aromatische Sulfosäuren. R. **95**, 350
Heukelekian, H., s. R. S. Ingols
Heupke und Hauer, Verdaulichkeit ungekochter Stärke. R. **95**, 350
Hevesy, G. Ch., H. B. Levi und G. H. Rebbe, Geschwindigkeit der Erneuerung des Skeletts. R. **94**, 365

Hildebrandt, H., s. R. Vieweg
Hilfrich, C., Handbuch der deutschen Zellwoll-Wirtschaft. B. **95**, 355
Hilsch, R., Optische Absorption supraleitender Zinnschichten. R. **95**, 338
Hirschmüller, H., s. O. Spengler
Hochgesang, F. P., s. H. V. Anderson
Hofer, K., Beeinflussung der Kristallisation durch strahlende elektrische Energie. R. **95**, 253
Hoffmann, W., Humusstoffe, Huminsäuren und ihre Bestimmung. R. **95**, 253
Höfler, K., und Fr. Legler, Salzresistenz einiger Diatomeen aus dem Franzensbader Mineralmoor. R. **94**, 366
Hofmeister, L., Wasserpermeabilität des Drüsenepithems von Saxifraga. R. **94**, 233
— Mikrurgische Studien an Borraginoideen-Zellen. R. **94**, 367
Hohn, J., Trypsin-Pepton aus Stierhoden, ein voller Ersatz für die Hottinger-Stammbrühe aus Stierhoden in der Diagnostik der Typhus-Paratyphus-Enteritis-Gruppe. R. **94**, 113
Holland, D. O., s. G. W. Stewart
Hoover, S. R., s. A. K. Balls
Hopf, G., Gewerbeschutzsalben. R. **94**, 239
Hopkins, E. S., Kolloidchemie bei der Wasserbehandlung. R. **95**, 352
Höpner, Th., Gegenwartsprobleme der Holzchemie. S. R. **94**, 98
Houwink, R., Die Struktur des Kautschuks. O. **95**, 303
Huf, E., Stellung der Zelle im Stoffaustausch mit der Umgebung und das Problem der gerichteten Permeabilität. R. **95**, 121
Hunter, F. R., und W. J. Banfield, Wirkung der Quellung auf die Respiration der Erythrozyten. R. **95**, 345
Hüttig, G. F., Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind: Historische Grundlagen. O. **94**, 137. — Die chemischen Reaktionsarten und deren Systematik. O. **94**, 258

Ilner, E., s. J. Tischer
Ingols, R. S., und H. Heukelekian, Pufferwerte von Abwässern während der Reinigung. R. **95**, 260
Ipatieff, V. N., s. A. V. Grosse
Ishikawa, F., und I. Kanamori, Schnelligkeit der Adsorption der Dämpfe leichten und schweren Wassers durch Magnesia. R. **94**, 107
Iwase, K., s. Y. Oyama

Jacob, A., Fortschritte der Landwirtschaftschemie 1931—1940. R. **95**, 253
— J. P., s. Th. Posternak
Jacobi, Entnebelungsanlagen in Industriebetrieben. R. **94**, 375
— R., Der in der Malerei verwendete Farbstoff der alten Meister. R. **95**, 256
Jacques, A. G., Trennung von Kaliumisotopen aus Valonia und Nitella. R. **94**, 363
Jaenicke, H., Korngröße der Daguerreotypien. R. **94**, 236
Jahn, H., Experimentelle Untersuchungen über das Virus der Ektromelia infectiosa. R. **94**, 114
Jahr, K. F., s. G. Jander
Jaime, G., und M. Harders-Steinhäuser, Getreidestroh als Rohstoff zur Herstellung von Papier- und Kunstfaserzellstoffen. R. **95**, 338
Jámbor, N., s. A. Fritsch
James, T. H., Mechanismus der photographischen Entwicklung. R. **94**, 119
Jander, G., und K. F. Jahr, Maßanalyse. B. **95**, 262
Janssen, L. W., Biosynthese und die Entwürfe von Proteinstrukturen. R. **94**, 233
Jayme, G., u. F. Schorning, Gewinnung pentosanarmer Zellstoffe und Furfurol aus Rotbuchenholz. R. **94**, 237
Jendrassik, L., und A. Polgar, Photometrie von Stickstoff, Eiweiß und Eiweißfraktionen. R. **94**, 361
Jijima, Sh. J., Adsorption von Äthylen an reduziertem Nickel. R. **94**, 106
Jones, H. C., Refraktometrische Studien an Kautschuk-Pigment-Mischungen. R. **95**, 256
Jorissen, W. F., H. G. Snijders und H. J. Vink, Neue Methode zum Vergleich der auslösenden Wirkung fein zerteilter fester Substanzen auf explosive Gasgemische. R. **95**, 353
Junker, E., Kolloidchemische Eigenschaften des Humus. Dispersitätschemie des Lignins. O. **95**, 213
Jurasky, A., Die großräumige Veredlung der sudetendeutschen Braunkohlen durch vulkanische Wärme. R. **94**, 122

Kaeß, G., und F. Kiermeier, Die Gaskaltlagerung von Eiern. R. **94**, 123
Kaiser, M., Einfluß von Joddämpfen auf einige Virusarten. R. **94**, 114
— Trockenkonservierung von Virusarten. R. **94**, 114
Kameyama, N., und A. Naka, Verfahren zur Herstellung von Eisenanoden mit einer Schicht magnetischen Oxyds. R. **94**, 118
Kanamori, I., s. F. Ishikawa
Karaoglanov, Z., Chemische Reaktionen in sehr verdünnten wässerigen Lösungen. O. **95**, 43
Katsurai, T., und T. Kita, Einfluß der Autoklavbehandlung auf den Zustand der Hydroxyde von Beryllium, Magnesium und Aluminimum. O. **95**, 41
Kausche, G. A., Eine das Virusprotein inaktivierende Substanz im Samen von Nicotina tabacum Samsum. R. **94**, 365
— und H. Ruska, Struktur der „kristallinen Aggregate" des Tabakmosaikvirusproteins. R. **94**, 370
— A., s. a. E. Pfankuch
Kehler, H., s. G. Haß
Keim, Ch. P., s. E. R. Washburn
Keller, B., s. K. Scharrer
Kemmerer, A. R., s. G. S. Fraps
Kerr, R. W., Das relative Reduktionspotential der Stärke. R. **94**, 231
Kiermeier, F., s. G. Kaeß
Kieser, A. J., Handbuch der chemisch-technischen Apparate. B. **94**, 243
Kikuth, W., und R. Gönnert, Erzeugung von Ektromelie durch Provokation. R. **94**, 114
Kilbourne jr., F. L., s. L. M. Palmer
Kinder, E., Das magnetische Jochlinsen-Übermikroskop und einige Anwendungen in der Kolloidchemie. O. **95**, 326
King, A., s. H. H. Chambers
— jr., B. W., Wirkung der Teilchengröße und des Brechungsindex auf die Reflexion. R. **94**, 231
Kita, T., s. T. Katsurai
Kleber, W., Die Grenzen der Kossel-Stranski'schen Theorie des Kristallwachstums. O. **94**, 39
— Metallkorrosion und Einkristallätzung. R. **94**, 107
— Deutung der mit optisch-aktiven Säuren erzeugten Ätzerscheinungen. R. **94**, 108

Klein, J., s. R. Vieweg
Klement, R., und R. Weber, Verhalten von Hydroxylapatit in Lösungen. R. **95**, 340
Kline, G. M., W. A. Crouse und B. M. Axilrod, Beschleunigte Wetterfestigkeitsprüfung transparenter Kunststoffe. R. **94**, 125
— A. R. Martin und W. A. Crouse, Wasseraufnahme plastischer Massen. R. **94**, 377
— s. a. F. W. Reinhart
Klingelhöffer, H., s. R. Vieweg
Klust, G., Frostschäden an Baumwollgarnen. R. **94**, 121
Knol, K. S., s. M. J. O. Strutt
Koch, A., Bunakautschuke. R. **95**, 256
— P. A., Geschaffene Nichtzellulose-Faserstoffe und ihre Eigenschaften. R. **94**, 121
— Technologische Eigenschaften von Glasseide und Glaswolle. R. **95**, 251
— Einwirkung von Hitze und von Feuchtigkeit auf Festigkeit und Dehnung von Glasseide und Glasfasergarn. R. **95**, 338
— W. M., Äthylzellulose. R. **94**, 126
Kollek, L., Eigenschaften und Verwendung neuartiger Vinylkunststoffe. R. **94**, 241
Kolthoff, J. M., und A. S. O'Brien, Alterung und Niederschlagsbildung. R. **94**, 110
— und F. T. Eggertsen, Altern und Mitfällung. R. **94**, 231
Kondrat'jewa, T. N., Schutzwirkung der Kalziumsalze gegen den Einfluß ultravioletter Strahlen auf Hefen. R. **95**, 254
König, W., Physikalische Untersuchung des Trocknungsvorganges bei Anstrichfilmen. R. **94**, 230
Köppel, J., Eiweißtrübungskurve des Blutserums in Abhängigkeit vom Lebensalter. R. **94**, 232
Kornfeld, G., Ein topochemischer Effekt bei der Entwicklung nach dem Fixieren. R. **94**, 120
Kovacs, E., Vergleichende physikalische und chemische Untersuchungen an Kaseinen verschiedener Tierarten. R. **95**, 125
Kraus, A., Neueste Entwicklung der Nitrozelluloselacke. R. **94**, 122
Krczil, F., Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe. P. B. **94**, 379; **95**, 130
— Einstoffpolymerisation. B. **95**, 355
Kreuz, J., Einfluß von Ca- und K-Salzen auf die Permeabilität des Protoplasmas für Harnstoff und Glyzerin. R. **95**, 345
Kroker, G., s. W. Hausam
Krücke, W., Die mukoide Degeneration des peripheren Nervens. R. **94**, 116
Krüger, E., Einfluß von Elektrolyten und Nichtelektrolyten auf die Sporangienkeimung und die Differenzierung der Zoosporen bei Phytophthora infestans. R. **94**, 232
Krumbholz, G., Bedeutung des Reifezustandes bei der Kaltlagerung von Kernobst und seine Bestimmung. R. **94**, 123
Kruyt, H. R., und J. G. Vogel, Das Goldsol: Kettenbildung im elektrischen Wechselstromfelde. O. **95**, 2
Kubelka, V., und E. Mazal, Pufferung und Pufferindex. R. **94**, 237
Kunitz, M., Kristalline Ribonuklease. R. **94**, 363
Kuntze, W., Eindruckshärte-Untersuchungen an Kunststoffen. R. **94**, 377
— R. Nitsche und H. v. Mertens, Untersuchung von Kunststoffen auf Schlagbiegefestigkeit. R. **94**, 241
Kuntze, W., und F. Pfeiffer, Messung des Elastizitätsmoduls von Kunststoffen. R. **94**, 377
Küntzel, A., und Th. Dröscher, Gerbwirkung von Chromglykokollkomplexen und Durchgerbung der Hautfaser in basischen Chrombrühen. R. **94**, 237
— und M. Schwank, Einfluß des Sulfonierungsgrades von Novolak auf die Gerbwirkung der Novolaksulfosäuren. R. **94**, 376
— — Sulfonierung und Emulgierung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten. R. **94**, 376
Künzel, R., Einfluß der Trocknung auf Anthrasol- und Indigodrucke. R. **95**, 347
Küster, E., Die Vakuolenkontraktion. R. **94**, 366
— Vererzungs-, insbesondere Vergoldungserscheinungen an Pflanzenzellen. R. **94**, 240
— Myelinfiguren an lebenden Pflanzenzellen. R. **95**, 254
— Sekrethaare der Iresine. R. **95**, 254
Kwasnik, W., Der Chemiker als Forscher. B. **95**, 355

Labout, J. W. A., s. R. N. J. Saal
Lange, E., Voltapotentiale an H_2O-Phasen als Quelle der Gewitterelektrizität. R. **95**, 342
Langenbeck, W., Lehrbuch der organischen Chemie. B. **94**, 379
Langendorff, H., und K. Sommermeyer, Strahlenwirkung auf Drosophilaeier. R. **95**, 346
Langmuir, J., und D. F. Waugh, Drucklösliche und druckverschiebbare Anteile der einmolekularen Lagen nativer und denaturierter Proteine. R. **94**, 230
Lanz, I., Bewegungen der Spirulinen. R. **94**, 367
— Geformte mineralische Einschlüsse der Diatomeenzellen. R. **94**, 367
Larson, T. E., und A. M. Buswell, Theoretische Grenzen des Kalk-Soda-Verfahrens für die Weichmachung von Wasser. R. **95**, 260
— — Weichmachung von Wasser. Ladungssinn koll. Teilchen von $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ und $CaCO_3$. R. **95**, 260
Launer, H. F., Bestimmung des p_H-Wertes von Papieren. R. **94**, 121
— Bindung von Al-Ion und H-Ion in Papieren. R. **94**, 238
Lean, D. A. Mc, Die Asche bildenden Bestandteile von Isolierpapieren. R. **95**, 350
Lecomte du Nouy, P., Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Schmieröle und ihrer Eigenschaften. R. **94**, 109
Leeden, R. van der, Gewinnung und Verarbeitung von Blutplasma auf dem Hamburger Schlachthof. R. **95**, 259
Leggett, M. B., s. E. A. Hauser
Legler, Fr., s. K. Höfler
Leipert, Th., und J. Matula, Lehrbuch der anorganischen Chemie für Mediziner. B. **94**, 378
Leiri, F., Neue Physik auf Grundlage der klassischen. B. **95**, 128
Leonhardt, M., Methodik der bodenkundlichen Forschung. R. **95**, 121
Lepeschkin, W. W., Ultrarote Strahlen im Dienste der Erforschung des molekularen Baus des Protoplasmas: Anteil des Tyndall- und Plotnikoweffekts an der Streuung lebender und toter Zellen und Schätzung des Molekulargewichts der Vitaide. R. **94**, 367
Levi, H. B., s. G. Ch. Hevesy
Leyns, W. F., s. G. C. Heringa

ichtenstein, I., Zahl und Dissoziationsbereich der ionogenen Gruppen und die Dissoziationskurve der Eiweißkörper. R. **94**, 370
iebert, E., s. W. Brecht
ieseberg, Cl., Radioaktive Untersuchungen an Lösungen und Pulvern. R. **94**, 231
iesegang, E. M. C., Eine Methode zur Bestimmung des Rußtragevermögens von Waschmitteln. R. **94**, 239
- R. E., Eine Hemmung der Formalinfixierung. R. **94**, 124
- Feinbau und Anfärbbarkeit. R. **95**, 254
- W., Verhalten der Abgase in der Luft. R. **94**, 375
eser, Th., Bemerkungen zu der Abhandlung von H. L. Bredée über das Thema: Die mizellare und molekulare Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates. O. **94**, 96
indblad, L. G., s. P. Ekwall
indestrøm-Lang, K., s. H. H. Strain
öbner, A., Siebung, Windrichtung und Trübungsmessung und ihre Bedeutung für die Beurteilung von Flugstaubeinwirkungen. R. **94**, 375
ong, P. Y., s. G. Masing
ongsworth, L. G., R. K. Cannan und D. A. Mc Innes, Elektrophoretische Untersuchung der Proteine des Eiereiweißes. R. **94**, 366
oomis, A. G., s. T. F. Ford
oring, H. S., Löslichkeitsstudien an gereinigtem Tabakmosaikvirus. R. **94**, 363
owe, C. S., s. A. C. Smith
üdecke, C., s. G. Buchner
üppo-Cramer, Aus den Erkenntnissen der Daguerrotypisten. R. **94**, 119
- Chemisch erzeugte Keime im Jodsilber. O. **94**, 184

aas, H., s. A. Graffi
achu, W., Quantitative Untersuchung der Deckschicht und des Selbstpassivierungsvorganges in Phosphatierungsbädern. R. **95**, 255
acke, W., Wirkung des Bors auf Helodea canadensis. R. **94**, 235
agrassi, F., F. Galli und L. Scalfi, Isolierung eines pathogenen Ultravirus aus Kaninchen. R. **94**, 365
ahn, C. J., und C. R. Fordyce, Zelluloseester zweibasischer organischer Säuren. R. **95**, 350
ahon, B. C. Mc, E. J. Hartung und W. J. Walbran, Membrandurchlässigkeit. R. **94**, 230
allison, H., Teer und Pech. Eine begriffliche Betrachtung. R. **94**, 122
aluf, N. S. R., Aufnahme anorganischer Elektrolyte durch den Krebs. R. **94**, 363
anegold, E., und W. Petzoldt, Kunststoffe: Reaktionswärme saurer bzw. alkalischer Phenol-Formaldehydgemische. O. **94**, 284 — Elektrische Leitfähigkeit während der Reaktion saurer bzw. alkalischer Phenol-Formaldehyd-Gemische. O. **95**, 59
anolescu, T., s. E. Angelescu
ark, H., und R. Simha, Viskosität und Molekularstruktur. R. **94**, 359
arotta, A. J., s. Ch. B. Nurd
arshall, C. E., Verwendung zeolithischer Membran-Elektroden. R. **94**, 111
artin, A. R., s. G. M. Kline
arx, R., s. H. Dyckerhoff
aschmann, E., Proteasen des B.-sporogenes: Eine neue Proteinase und aktivierbare Peptidasen. R. **94**, 368
Maschmann, E., Bakterienproteasen: Dipeptidasen anaerober Bakterien. R. **94**, 369 — Abwesenheit einer für die Wirksamkeit notwendigen Karbonylgruppe in den Anaerodipeptidasen. R. **94**, 370
Masing, G., und P. Y. Long, Rekristallisation der Metalle. R. **94**, 117
Mason, R. B., und C. S. Taylor, Explosionsfähigkeit von Staubwolken aus Aluminumstaub und Quarz. R. **95**, 346
Matula, J., s. Th. Leipert
Matur, G., Veränderung von Kolloiden durch Röntgenstrahlung und der Zusammenhang zwischen Stabilität der Kolloide und Strahlenempfindlichkeit. R. **94**, 110
Max, H. J., s. A. K. Smith
Mazal, E., s. V. Kubelka
Mecheels, O., Printograph, Kontrollapparat für Verdickungen und Druckfarben. R. **94**, 232
Megson, N. J. L., und K. W. Pepper, Plastische Massen und Kohle. R. **94**, 125
Mehta, A. J., und D. M. Trivedi, Synthetische Textilhilfsmittel. R. **94**, 121
Meldau, R., Feinstäube im sublichtmikroskopischen Gebiet. R. **94**, 124
Mellander, O., Elektrophoretische Untersuchung von Kasein. R. **94**, 361
Menke, W., Feinbau des Protoplasmas, mit dem Universal-Elektronenmikroskop untersucht. R. **94**, 368
Mentzel, 20 Jahre deutsche naturwissenschaftliche Forschung. R. **94**, 231
Merck, E., Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. B. **95**, 129
Merres, E., s. W. Ziegelmayer
Metcalf, W. V., Theorien des osmotischen Druckes. O. **94**, 157
Meyer, Gl. E., s. L. H. Cohan
Meyer, K. H., Viskosität und Molekulargewicht bei Kettenpolymeren. O. **95**, 70
— R., Wie weit ist das Kaltsterilisationsverfahren Schweizer's wirksam? R. **94**, 366
Mikhalev, P. F., A. A. Ulyanov und F. M. Shemiakin, Einfluß von Strahlungen während der Korrosion von Metallen auf die Zerstörung periodischer Niederschläge von $Ag_2Cr_2O_7$ in Gelatine. R. **95**, 120
— s. a. F. M. Shemiakin
Mischung, H., Lichtabsorption der Gelatine-Farbstoffphosphore und das Beer'sche Gesetz. O. **94**, 153
Miyaka, Sh., Untersuchung über die Korrosion des Eisens mittels Elektronenbeugung. R. **94**, 118
Modern, F., und G. Ruff, Reinigung von Antidiphtherieserum durch peptische Proteolyse. R. **95**, 124
Morell, J. C., s. G. Egloff
Motokawa, K., Sekretomotorische Reaktion, aktive Flüssigkeitsbewegung der Froschhaut auf elektrische Reizung. R. **94**, 364
Moyer, L. S., Benutzung der Elektrophorese zur Deutung biologischer Fragen. R. **94**, 110
— und M. H. Gorin, Elektrokinetische Betrachtungen in der Oberflächenchemie. R. **95**, 120
Müller, E., Ursachen und Nutzanwendung aus Beobachtungen von Verpuffungen in einer Braunkohlen-Staubvoranlage. R. **95**, 353
— F., und H. Henke, Reduktion von Schwerspat mit Kohlenstoff in Abhängigkeit vom Zerteilungsgrad. R. **94**, 118

Müller, F. H., Molekulare Ordnungszustände und einige durch sie bedingte Eigenschaften in makromolekularen Stoffen mit Faden- und Netzstruktur. O. **95**, 138, 306
— H. O., und E. Ruska, Ein Übermikroskop für 220 kV Strahlspannung. O. **95**, 21
Müller-Clemm, H., Stand der heutigen Qualitäts-Zellstoffe. R. **94**, 376
Munro, L. A., und A. Pearce, Gerinnungszeit von Kieselsäuregelen: Wirkung von Aldehyden und Zuckern über ein p_H-Gebiet. R. **94**, 109
Munter, C. J., s. B. H. Gilmore
Murawski, H., Die „Blasenzüge" des Steinheim-Dietesheimer Basaltvorkommens. R. **95**, 341
Myrbäck, K., s. E. Bamann

Nafe, J. E., s. J. Baltzer
Naka, A., s. N. Kameyama
Nelson, H. R., s. R. A. Harrington
Nelting, H., Aktivierungsprozesse an thoriertem Molybdän. R. **94**, 236
Neville, H. A., s. W. C. Forbes
Nielsen, A., Riechen als analytische Methode. R. **95**, 252
Niesen, H., Auslaufbecher, ein Meßgerät zur Bestimmung der Auslaufzeit von Anstrichstoffen. R. **95**, 252
Niethammer, A., Wert substantiver Farbstoffe bei der Charakteristik von Früchten und Samen. R. **94**, 234
Nitsche, R., s. W. Esch, W. Kunze
Noda, Y., Gesteigerte Gerinnbarkeit des Blutes bei Oxalatdarreichung. R. **95**, 122
Noetzel, H., Diffusion von Blutfarbstoff in der inneren Randzone und äußeren Oberfläche des Zentralnervensystems bei subarachnoidaler Blutung. R. **94**, 115
Noll, C. A., s. L. D. Betz
Noonar, T. R., s. R. B. Dean
Nord, F. F., und R. Weidenhagen, Handbuch der Enzymologie. B. **95**, 354
Norton, F. H., und S. Speil, Gebänderte Opale. R. **95**, 342
— L. B., Verteilung des Nikotins zwischen Wasser und Erdölen. R. **95**, 259
Novák, J. v., und L. Czakó, Zerfall der Pillen und Resorption ihrer Wirkungsstoffe. R. **94**, 239
Nowotny, H., s. E. Elöd
Nurd, Ch. B., und A. J. Marotta, Kieselsäuregele. R. **94**, 231
Nutting, R. D., s. D. H. Dawson

Obenauer, K., Mineralogische und petrographische Probleme bei der Herstellung von Zement und Beton. R. **94**, 236
O'Brien, A. S., s. J. M. Kolthoff
Ohara, K., Polarisationsmikroskopische Untersuchung an einer neuen synthetischen Faser. R. **94**, 109
Oisi, B., Eiweißaustausch zwischen Erythrozyten und Plasma. R. **95**, 344
Ono, S., Veränderung einer Stärkepaste durch Bestrahlung mit Ultraschall. R. **94**, 110
Osterhout, W. J., Chemischer Ersatz bei Nitella. R. **94**, 363
Ostwald, Wo., Die A.K.-Theorie der Elektrolyt-Koagulation schwach solvatisierter Hydrosole. O. **94**, 169
Ostwald, Wo., Dr. H. Lüppo-Cramer zum 70. Geburtstag. O. **94**, 257
Overholt, J. L., und A. C. Elm, Bildung und Wertеminderung von Anstrichfarbenfilmen. Veränderungen bei der Betrachtung mit ultravioletttem Licht. R. **95**, 259
Oyama, Y., und K. Iwase, Absorption von Gas in der Form von Blasen. R. **94**, 108

Pabst, F., Kunststoff-Taschenbuch. B. **95**, 264
Padgett, A. R., und E. F. Degering, Netzmittel aus Kerosin (Leuchtpetroleum), Alkylsulfate. R. **95**, 258
— — Schmutzlösungsmittel aus Kerosin. Alkylaminhydrochloride. R. **95**, 258
Palmer, H. F., Verwendung von Regeneratkautschuk in Gummi und Hartgummifabrikaten. R. **94**, 120
— L. M., und F. L. Kilbourne jr., Chloroformextrakt von Kautschukregenerat. R. **95**, 348
Pauling, L., Theorie der Bildung von Antikörpern. R. **94**, 366
Pearce, A., s. L. A. Munro
Pearsall, E. B., s. C. Wells
Pels Leusden, Fr., und R. Derlich, Bakterien- und sporenabtötende Wirkung des Lebertrans. R. **94**, 366
Pelz, Fr. M., Bestimmung des Radiumgehaltes verschiedener Hölzer. R. **95**, 254
Pepper, K. W., s. N. J. L. Megson
Peter, M., Verwendung der Werkstoffe in der Textilveredlungsindustrie. R. **94**, 125
Peters, F., s. K. H. Büsing
Petrová, J., Einfluß der γ-Strahlen auf die Permeabilität der Zelle. R. **94**, 366
Petterson, H., Blaues Steinsalz. R. **95**, 253
Petzold, W., s. E. Manegold
Pfankuch, E., Trübungsmessungen an Viruseiweißen bei verschiedenen Aziditäten. R. **94**, 371
— Spaltung von Viruseiweißen der Tabakmosaikgruppe. R. **95**, 125
— und G. A. Kausche, Dimerisation von Tabakmosaikvirus. R. **95**, 124
— — und H. Stubbe, Entstehung, biologische und physikalisch-chemische Charakterisierung von Röntgen und γ-Strahlen induzierter „Mutationen" des Tabakmosaikvirusproteins. R. **94**, 372
Pfeifer, H., s. E. Elöd
Pfeiffer, F., s. W. Kuntze
— H. H., Intensität der Beugungspolarisation von Muskeln in verschiedenen Altersstadien. R. **94**, 232
— J. P., Einige neue Tatsachen über die Konstitution von Asphaltbituminen. R. **94**, 123
— und R. N. J. Saal, Asphaltisches Bitumen als kolloides System. R. **94**, 123
Pfenniger, L., und A. Frey-Wyssling, Wegsamkeit des Intermizellarsystems sekundärer Zellwände. R. **94**, 233
Pfleiderer, K., W. Wertel und J.-H. Neuhaus, Hydrophobisierung von Zellwollgeweben. R. **94**, 238
Pickett, M. J., s. L. R. Blinks
Pietenpol, W. B., und D. E. Billings, Eine auffallende Erscheinung der Viskosität des Glases. R. **94**, 118
Plato, W., Bestimmung kristalloptischer Daten kristallisierter geschliffener Edelsteine. R. **94**, 111
Plessing, E., Zu Dobinski's Notiz: Struktur polierter Metallflächen. R. **95**, 338
Plotnikow, M., Bildkontrastverhältnisse beim Photographieren durch trübe Medien. R. **94**, 111

Pluhar, Gesundheitsverhältnisse in der Glasindustrie. R. **95**, 255
Podloucky, F. H., s. H. Bayerle
Pohlmann, R., Absorption des Ultraschalls im menschlichen Gewebe und ihre Abhängigkeit von der Frequenz. R. **95**, 344
Polgar, A., s. L. Jendrassik
Polster, A., Untersuchungen von Gelatinen für photographische Emulsionen. R. **94**, 119
Pongratz, A., und F. Bassi, E. Fuchs, S. Süß, H. Wüstner, K. Schober, Katalytische Oxydation des Naphthalins und von Derivaten in der Gasphase. R. **95**, 337
Popoff, M., Zellstimulierung. R. **95**, 342
Porsch, H., s. W. Demann
Posternak, Th., und J. P. Jacob, Biochemie niederer Pilze: Das Pigment von Penicillium citreoroseum. R. **94**, 115
Probst, T. R., s. H. W. Bialkowsky

Quiddy, E. L. Mc, s. J. P. Tollman

Rabanus, A., Schutz des Holzes gegen schädigende Einflüsse durch Pilze, Tiere und Chemikalien. R. **95**, 351
Ralston, A. W., R. J. van der Wal, S. T. Bauer und E. W. Segebrecht, Durch Fettsäureazyle abgeänderte Harze der Dizyklopentadien-, Kumaron- und Indol-Typen. R. **95**, 258
Ramaiah, K. S., s. C. V. Raman
Raman, C. V., und K. S. Ramaiah, Wellenähnliche Eigenschaften rhythmischer Fällungen. R. **95**, 251
Rambacher, P., s. A. Schöberl
Ramsauer, C., Zehn Jahre Elektronenmikroskopie. B. **95**, 354
Raney, M., Nickelkatalyse. R. **94**, 230
Rauterberg, E., Wirkung von Stallmist auf den Boden, insbesondere der Phosphorsäure im Stallmist. R. **94**, 232
Reboul, J. A., Wirkung gewöhnlicher Metalle auf die photographische Platte. R. **94**, 119
Reif, G., Verhalten von Aluminium und Aluminiumlegierungen gegen Bier. R. **94**, 239
Reiff, A., s. K. Götze
Reinkober, O., Elastizitätseigenschaften dünner Quarzfäden. R. **95**, 338
Reihlen, H., s. Remsen-Reihlen
Reinhart, F. W., und G. M. Kline, Flugzeuglacke. Beziehungen zwischen dem Steifwerden und der Wetterfestigkeit zur Zusammensetzung. R. **95**, 258
Reininger, H., s. K. Endell
Remsen-Reihlen, Einleitung in das Studium der Chemie. B. **94**, 243
Remy, H., Absorption von Nebeln durch Flüssigkeiten. R. **94**, 228
Reynolds, D. A., und G. W. Birge, Kohlekarbonisierung. Gasdrucke im nichtverkokten Chargenanteil. R. **95**, 337
Rhines, F. N., und R. A. Colton, Schnelligkeit der Homogenisierung in Pulverbriketten von Kupfer-Nickelmischungen. R. **94**, 235
Richter, G. A., und K. E. Glidden, Quellung von Zelluloseblättern. R. **94**, 238
— — Quellen von Zellulosetafeln. Einfluß der Temperatur und Konzentration von NaOH-Lösungen. R. **95**, 350
Rickling, E., s. H. Schuhmann
Riedel, H., Adsorptionsfähigkeit der Kaffeekohle. R. **94**, 239
Riedel, H., s. a. P. Eckert
Ries, E., Submikroskopischer Bau der Pankreaszelle. R. **94**, 240; **95**, 254
Roeckl, K. W., Nukleal-Reaktion an Zieralgen. R. **94**, 240
Roemheld, L., Einschränkung der körperlichen Leistungsfähigkeit von Kranken mit Asbestose. R. **94**, 375
Roesner, G., und L. Schuster, Oberflächenbehandlung von Metallen durch Phosphatierung. R. **95**, 255
Roffo, A., Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen in der Stadtluft. R. **94**, 117
— Gebrauch von Filtern in der Tabaksucht. R. **94**, 117
Rogall, E., Feinbau der Kieselmembran der Diatomeen. R. **94**, 235
Rohrmann, A., s. H. Eyer
Rolf, A., Filmdruck, besonders die Arbeitsbedingungen für den Druck von Dekorationsartikeln. R. **95**, 347
Römer, E., Werkstoffumstellung auf Kunststoff im Maschinen- und Apparatebau. R. **95**, 261
Rose, A., Eine neue Art der Kieselsäure-Gerbung. R. **94**, 120
Roth, A., Struktur des elektrolytisch erzeugten Aluminiumoxyds. R. **94**, 118
Rothen, A., Molekulargewicht und Elektrophorese kristalliner Ribonuklease. R. **94**, 359
Rottenbach, E., s. M. v. Stackelberg
Rowland, B. W., und H. J. Allison, Einfluß der kolloiden Eigenschaften des Tones auf das Kalandrieren von Büttenpapieren. R. **95**, 349
Rudolph, H., Herkunft der Gewitterelektrizität. R. **94**, 113
Rudy, H., H. Schloesser und R. Watzel, Kalziumkomplexe von Natriumhexameta- und -tripolyphosphat. R. **95**, 352
Ruff, G., s. F. Modern
Ruggli, P., und M. Stäuble, Indigosole und ihr adsorptives Verhalten. R. **94**, 236
Ruhl, G., s. H. Dyckerhoff
Rumpelt, H., und I. Schween, Beschleunigung der Filtriergeschwindigkeit durch Beeinflussung der Trübe. R. **95**, 260
Ruska, H., B. v. Borries und E. Ruska, Bedeutung der Übermikroskopie für die Virusforschung. R. **94**, 114
— s. a. G. A. Kausche, H. O. Müller

Saal, R. N. J., und J. W. A. Labout, Fließeigenschaften von Asphaltbituminen. R. **94**, 123
— s. a. J. P. Pfeiffer
Saeman, J., s. E. E. Harris
Samec, M., Elektrodialyse und Elektrophorese in der Stärkeforschung. S. R. **94**, 350
Sameshima, J., H. Akamatu und T. Isemura, Der Reibungskoeffizient von Flüssigkeiten. R. **94**, 108
Samuel, D. L., s. J. F. T. Blott
— jr., W. S., s. L. A. Hansen
Sano, J., Katalytische Zersetzung von Oxalsäure durch Platinsol. R. **94**, 359
Sasaki, H., s. U. Tange
Säuberlich, K., Bei der Trocknung von Braunkohle auftretende Kornveränderungen. R. **95**, 353
Schachowskoy, Th., s. E. Elöd
Schaefer, H., Elektrophysiologie. B. **94**, 126
Schairer, E., J. Rechenberger, H. Gockel und K. Patzelt, Vitamin-A-Stoffwechsel. R. **95**, 353

Schalén, C., Die festen Teilchen des (kosmischen) Zwischenraums. R. **95**, 121
Scharrer, K., und B. Keller, Verteilung, Mineralisation und Adsorption organischer Phosphorsäureverbindungen im Boden. R. **94**, 112
Scheele, W., L. Steinke und I. Avisier, Viskositätsverhältnisse in den konzentrierteren Lösungen von Kunstharzen aus Anilin und Formaldehyd. O. **94**, 294
— — — Temperaturfunktion der Viskosität am Beispiel der Lösungen von Anilin-Formaldehyd-Harzen in Kresol. O. **95**, 74
Scheffer, F., und G. Halfter, Die Humusformen einiger Tropenböden (Angola). R. **94**, 112
Scheifele, B., Entwicklungstendenzen auf dem Gebiete der Rostschutzfarben. R. **95**, 347
Schindel, E., Querschnitt durch das „Supersorbon"-Verfahren. R. **95**, 260
Schlenker, F. S., Pflanzenwachstum in Nährlösungen und Verwendbarkeit der an Permutit oder Anilinschwarz adsorbierten Ionen. R. **94**, 364
Schlirf, K., Diphtheriebazillen-Differenzierung. R. **94**, 366
Schloesser, H., s. H. Rudy
Schmauß, A., Explosionswellen und Wolkenoberflächen. R. **94**, 113
— G. Escherich's Beobachtungen an Nebel im elektrischen Wechselfeld. R. **94**, 113
Schmidt, H. G., Eisen-Phenanthrolin-Verbindung. (Methodik der Serumeisenbestimmung.) R. **94**, 361
— H. W., Polarographische Untersuchungen über Beziehungen der Ultraviolettstrahlenwirkung zur Konzentration von Eiweißlösungen. R. **94**, 361
— Polarographische Darstellung des Fällungsoptimums von Serumglobulin. R. **94**, 362
— S., Bedeutung der Adsorption für die aktive Immunisierung gegen Viruskrankheiten. R. **94**, 114
— W. J., Polarisationsoptische Erforschung des Zahnbeins. S. R. **94**, 203
— Der Gold- und Silberdichroismus. R. **94**, 367
— Doppelbrechung des Stieles von Carchesium, insbesondere die optisch negative Schwankung seines Myonems bei der Kontraktion. R. **94**, 367
Schmidt-La Baume und H. Vollinar, Erregerfrage des Lymphogranuloma inguinale. R. **94**, 125
Schmieder, F., Übermikroskopische Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Deckkraft und Kristallgröße bei Pigmenten. O. **95**, 29
Schmitt, G., s. E. Elöd
Schneider, R., Beweglichkeit und Verteilung von Kali und Phosphorsäure im Ackerboden bei Vorhandensein einer verdichtenden Zwischenschicht (Pflugsohle). R. **95**, 341
Schöberl, A., und M. Fischer, Schwefelgehalt und Aktivierbarkeit von Papain. R. **94**, 368
— und P. Rambacher, Reinigung des Labfermentes durch chromatographische Adsorption. R. **94**, 361
— — Reaktionsfähigkeit des Keratins der Schafwolle. R. **95**, 125
Schönholzer, G., Flockung der löslichen Aorteneiweißstoffe durch Ammoniumsulfat unter normalen und pathologischen Bedingungen. R. **94**, 364
— Flockung der löslichen Aorteneiweißstoffe durch $(NH_4)_2SO_4$ unter normalen und pathologischen Bedingungen. R. **95**, 343
— Bindung von Prontosil an die Bluteiweißkörper. R. **95**, 346
Schopfer, W. H., Ein Wandpigment bei Phycomyces. R. **94**, 116
Schopfer, W. H., Permeabilität der Gewebe gewisser Pflanzen für Thiochrom, einen fluoreszierenden Vitalfarbstoff. R. **95**, 353
Schorning, F., s. G. Jayme
Schottky, W., Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. R. **94**, 109
Schramek, W., Bemerkungen zu der Abhandlung von H. L. Bredée über das Thema: die mizellare oder makromolekulare Reaktionsweise des Cellulosexanthogenates. O. **94**, 92
Schramm, G., Reindarstellung von Proteinen. R. **95**, 253
Schröder, W., Umwandlungs- und Reaktionsvorgänge beim Erhitzen von γ-Eisenhydroxyd und Kadmiumkarbonat sowie stöchiometrischen Gemischen beider. R. **95**, 339
Schuhmann, H., und E. Rickling, Festigkeitsversuche an Schichtstoffen. R. **95**, 261
Schultze, H., Proteolyse von Immunseren durch Pepsin bei schwach saurer Reaktion. R. **94**, 374
Schulze, M. H., Problem der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit von Kabelmänteln aus organischen Kunststoffen. R. **95**, 261
Schuster, L., s. G. Roesner
Schwab, G. M., Handbuch der Katalyse. B. **94**, 242
Schwank, M., s. A. Küntzel
Schwarz, P., Auswaschbare und nichttropfende Textilöle. R. **94**, 239
Schween, I., s. H. Rumpelt
Schwertassek, K., Vergleichende Studien an natürlichen und künstlichen Zellulosefasern, besonders die Eigenschaften im nassen Zustand. R. **95**, 256
Schwittmann, A., Einfluß des Fließvermögens auf die Entmischung bei Kunstharzpreßlingen mit Füllstoffen. R. **94**, 241
Shelpakova, K. F., s. P. F. Dyachenko
Shemiakin, F. M., und P. F. Mikhalev, Theorie der Liesegangringe. R. **95**, 120
Shirai, S., Struktur des Cr-Films auf Steinsalz. R. **94**, 108
Shun-Jiyima, Adsorption von Wasserstoff auf reduziertem Nickel. R. **95**, 120
Siegfried, W., s. H. Stäger
Simesen, M., Verteilung der Sulfanilamide im Blut. R. **95**, 344
Simha, R., Einfluß der Brown'schen Bewegung auf die Viskosität von Lösungen. R. **94**, 231
— s. H. Mark
Sirk, H., Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. B. **95**, 262
Sjöstedt, G., s. E. Elvegard
Skaupy, F., Eine Beziehung zwischen der Temperaturstrahlung weißer Oxyde und dem Photoeffekt an sensibilisierten Metalloberflächen. O. **94**, 65
Škerlak, T., Adsorption des Pseudoisozyanin-N-N'-diäthylchlorids am Glimmer. O. **95**, 265
Sleichter, O. M., Anwendung der Mikroveraschung bei der Lederuntersuchung. R. **94**, 237
Smith, A. C., C. S. Lowe und G. P. Fulton, Entwicklung von Ranzidität im chemischen Waschmittel nach Stoddard. R. **95**, 351
— A. K., und H. J. Max, Sojabohneneiweiß-Dispersionen in Formaldehydlösungen. Herstellung und Anwendung. R. **95**, 259
— P. L., und N. W. Taylor, Diffusion von Helium durch verschiedene Gläser. R. **95**, 347
— — Diffusion von Helium durch verschiedene Gläser. R. **94**, 236

nith-d'Ans, Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie. B. **94**, 378
ijders, H. G., s. W. F. Jorissen
oddy, L. B., H. F. Henry und J. W. Beams, Elektrische Ladung auf Flüssigkeitsoberflächen. R. **94**, 106
cher, H., s. J. Götze
llner, K., und J. Abrams, Anomale Osmose. R. **94**, 359
mmermeyer, K., s. H. Langendorff
nderhoff, R., s. F. Burgstaller
eil, S., s. F. H. Norton
ek, J., Metachromasie und Vitalfärbung mit p_H-Indikatoren. R. **94**, 234
engler, O., Einfluß der Temperatur auf den Kolloidgehalt der Zuckersäfte. R. **95**, 352
und H. Hirschmüller, Hilfsmittel bei der Teilchenzählung im Spalt-Ultramikroskop. O. **94**, 29
ringer, A., Kunstkautschuk und Kunststoffe mit kautschukähnlichen Eigenschaften. R. **94**, 377
roat, J. E., C. C. Treischel und E. W. Emrich, Anwendung organischer Verflüssigungsmittel in Gießmassen. R. **94**, 118
runk, G. C., s. A. Eisner
ackelberg, M. v., und E. Rottenbach, Dichte und Struktur des Zirkons. R. **94**, 112
äger, H., und W. Siegfried, Beziehungen zwischen chemischem Aufbau, Struktur und mechanischer Festigkeit härtbarer Kunststoffe. R. **94**, 376
äuble, M., s. P. Ruggli
audinger, H., Bedeutung von Viskositätsmessungen für die Zellulosechemie. R. **94**, 238
einer, G., Beurteilung der Qualität von Fleisch und der nicht durch Mikroorganismen verursachten Veränderungen bei seiner Lagerung. R. **94**, 124
einke, L., s. W. Scheele
eurer, E., s. K. Heß
ewart, G. W., D. O. Holland und L. M. Reynolds, Richtung flüssiger Kristalle durch Wärmeleitung. R. **95**, 120
orch, H. H., C. H. Fisher, A. Eisner und L. Clarke, Hydrierung einer Pittsburgher „seam coal". Kinetik der Wasserstoffaufnahme, der Sauerstoffabgabe und der Verflüssigung. R. **95**, 337
out, E. L., und C. R. Mc Alister jr., Behandlung von Phenolharzen mit Metallchloriden. R. **94**, 377
rain, D. E., Variationen in der Viskosität der Lösungen polymerisierter Methakrylsäureester. R. **95**, 257
H. H., Ausziehen von Proteinen und proteolytischen Enzymen aus Hefe. R. **95**, 343
und K. Lindestrøm-Lang, Oxydation papainverdauter Wolle. R. **95**, 343
ranski, J. N., Wesen der Keimbildung (Staubtechnik). R. **94**, 227
rätling, W., und H. zur Strassen, Reaktion zwischen gebranntem Kaolin und Kalk in wässeriger Lösung. R. **95**, 347
reck, E., Zerstörung des Strontiumsulfids. R. **94**, 239
rugger, S., Lumineszenzmikroskopische Analyse des Transpirationsstromes in Parenchymen. R. **94**, 115
Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen über Aufnahme und Speicherung des Akridinorange durch lebende und tote Pflanzenzellen. R. **94**, 232
Neues über die Vitalfärbung pflanzlicher Zellen mit Neutralrot. R. **94**, 116
Strutt, M. J. O., und K. S. Knol, Bestimmung der magnetischen Permeabilität aus Widerstandsmessungen aus Eisendrähten verschiedener Struktur im Zusammenhang mit der Größe der Weißschen Elementarbezirke. R. **94**, 117
Studnitz, G. v., Grundvorgänge des Sehens. R. **95**, 345
Sugita, Y., Wesen der scheiben- und ringförmigen Hornhauttrübungen, speziell das Liesegang'sche Phänomen auf der Hornhaut. R. **95**, 121

Tabor, D., Wirkung der Temperatur auf den Schmierfilm. R. **94**, 109
Takagi, N., Wasser- und Kochsalzaustausch im Fieber. R. **94**, 366
Takamine, N., Plasmolyseform bei Allium cepa, besonders der Einfluß der K·. R. **95**, 255
Takei, M., und H. Erbring, Dielektrische Untersuchungen an Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln. O. **94**, 312
— — Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität bei Azetylzellulose. O. **95**, 207
— — Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität bei organischen Hochpolymeren. O. **95**, 322
Takeuti, T., Möglichkeit der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen mit der Wilson-Kammer. R. **95**, 121
Tange, U., und H. Sasaki, Vitamin-B-Komplex. R. **94**, 364
Tatiiri, A., Monomolekulare Schichten von Estern zyklischer Verbindungen. R. **95**, 120
Tatimori, M., Polymerisation von Tungöl. R. **94**, 239; **95**, 350
Taylor, C. S., s. R. B. Mason
— N. W., s. P. L. Smith
Teucher, R., Objektive spektralphotometrische Messung des Streulichtes von Nebeln. R. **95**, 340
Theis, E. R., und J. Ganz, Chromgerbung. R. **94**, 120
Thiel, A., Osmotischer Druck und Membranwirkung. O. **94**, 348
Thomas, R. J., W. F. Anzilotti und G. F. Hennison, Sulfonierungs- und Nitrierungsreaktionen, durch Borfluorid befördert. R. **95**, 252
— R. M., J. C. Zimmer, L. B. Turner, R. Rosen und P. K. Frolich, Polybutylene, Eigenschaften und Verwendung in Petroleumprodukten. R. **95**, 351
Thren, R., Saponinwirkungen auf Pflanzenzellen. R. **94**, 367
Timoféeff-Ressovsky, N. W., Eine biophysikalische Analyse des Mutationsvorganges. R. **95**, 345
Tischer, J., und E. Illner, Adsorptive Trennungen am Bienenwachs und ihre praktische Anwendung. R. **95**, 341
Tokumitu, T., Der Oxydfilm auf rostfreiem Stahl. R. **94**, 230
Tollman, J. P., E. L. Mac Quiddy und W. L. La Towsky, Akute Vergiftungen beim Tier durch intraperitoneale oder intratracheale Zufuhr von Staub. R. **94**, 375
Trabuchi, Ch., Verhalten der Blut-Liquorschranke bei Greisen. R. **94**, 115
Trappe, W., Trennung biologischer Fettstoffe aus ihren natürlichen Gemischen durch Anwendung von Adsorptionssäulen: Abtrennung der phosphor- und stickstofffreien Lipoidfraktionen. R. **94**, 362
Treischel, C. C., s. J. E. Sproat
Trivedi, D. M., s. A. J. Mehta

Troutman, R. E., und W. G. Vannoy, Kreidigwerden von Außenanstrich-Deckfarben mit TiO_2-Pigment. Außenanstrichfarben für Häuser. R. **95**, 258
Tscherewatenko, L.W., s. S. S. Berman
Tull, A. G., Übersensibilisierung mit Quecksilber. R. **94**, 119

Uchiyama, K., Durchdringen von Licht durch dichten Nebel. R. **95**, 346
Udluft, H., s. J. H. Hellmers
Ulich, H., und K. Cruse, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. B. **94**, 378
Ulyanov, A. A., s. P. F. Mikhalev
Underwood, A. J. V., Technische Kohlenwasserstoffsynthese aus H_2 und CO. R. **95**, 251

Van der Wal, R. J., s. A.W. Ralston
Vannoy, W. G., s. R. E. Troutman
Vasiček, A., Messung des Refraktionsindex und der Dicke dünner Interferenzhäute auf Glas. R. **95**, 338
Vegard, L., Das aureale Leuchten und die obere Atmosphäre. R. **94**, 232
Veil, S., Rhythmische Fällung von Bleijodat in Gelatine. R. **94**, 110
Velick, S., und M. Gorin, Elektrische Leitfähigkeit von Suspensionen von Ellipsoiden und ihre Beziehung zu der Untersuchung von Vogel-Erythrozyten. R. **95**, 251
Vernon, A. A., und B. M. Brown, Veresterung von Benzoesäure mit Äthylalkohol in der Dampfphase. R. **95**, 337
Vieweg, R., und H. Hildebrandt, Druckmessungen bei der Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe. R. **94**, 125
— und J. Klein, Anwendung des Mikrotoms bei Kunststoffen. R. **95**, 261
— und H. Klingelhöffer, Sichtbare Gleichstromvorgänge bei Kunstharzen. R. **95**, 261
Villars, D. S., Variabilität von Plantagen-Latex. Oberflächenspannung. R. **95**, 256
Villforth, F., s. K. Henning
Vinograd, J. R., s. J.W. Mc Bain
Vogel, J. G., s. H. R. Kruyt
Vollmar, H., s. Schmidt-La Baume
Volmer, W., s. W. Graßmann

Wachholtz, F., und W. K. Asbeck, Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Viskosität bei hohen Schubspannungen und definierten Schergeschwindigkeiten. O. **94**, 66
Wada, B., Experimentelle Untersuchungen lebender Zellen in der Teilung. R. **94**, 232
Waeser, B., Neuere Patente über synthetische organische Pflanzenschutzmittel. P. B. **94**, 128, 243
Wagner, K.W., Operatorenrechnung nebst Anwendungen in Physik und Technik. B. **94**, 126
Wall, E., Was man vom Gewitter weiß. R. **94**, 112
Wallgren, P., s. J. A. Hedvall
Walters, E. L., s. D. L. Yabroff
Ware, V.W., und W. M. Bruner, Bewertung von Lösungsmitteln für Nitrozelluloselacke — Aktivierung von Estern durch Alkohole und deren Verwendung als Lacklösungsmittel. R. **95**, 257
Washburn, E. R., und Ch. P. Keim, Spreitung flüchtiger organischer Flüssigkeiten auf Wasser in Gegenwart einmolekularer Filme. R. **94**, 230
Waugh, D. F., s. J. Langmuir
Weber, Fr., Tüpfelreaktionen zur Orientierung über den Vitamin-C-Gehalt von Pflanzen. R. **94**, 234
— R., s. R. Klement
Weidenhagen, R., s. F. F. Nord
Weidinger, A., s. W. C. Heringa
Weigel, W., Härte und Verschleißfestigkeit von Kunstharz-Preßstoffen. R. **95**, 262
Weihe, A., Polyvinylazetate. R. **95**, 261
Weitzmann, G., Einfluß von Serum und Plasma junger und alter Menschen auf das Wachstum menschlicher embryonaler Gewebskulturen. R. **94**, 232
Wells, C., und E. B. Pearsall, Diffusion in Metallen. R. **94**, 235
Wenusch, A., Nikotinaufnahme beim Tabakrauchen. R. **95**, 351
— Tabakuntersuchungen. R. **95**, 351
Weprek, B., Gewinde in Preß- und Spritzteilen. R. **94**, 376
— Spritzpressen härtbarer Kunststoffe. R. **95**, 262
Wertel, W., s. K. Pfleiderer
Wertz, E., s. U. Dehlinger
Weyl, W., s. A. E. Badger
Whittaker, H., Einfluß der Teilchengröße auf die Plastizität von Kaolinit. R. **94**, 118
Wild, H., s. H.W. Fiedler
Wildt, R., Kosmochemie. R. **94**, 363
Winkel, A., Elektrische Polarisierbarkeit von Stauben und ihre Bedeutung für die Elektrofiltration. R. **94**, 227
— und H.Witzmann, Messung der Wärmebewegung an Aerosolen und ihre Verwendung zur Teilchengrößenbestimmung. R. **94**, 110
Winterer, R., Reihenuntersuchungen über Silikose bei Arbeitern des Schauinslandbergwerkes. R. **94**, 366
Witzmann, H., Staub- und Nebelabscheidung an Trockenfiltern. R. **94**, 240
— Theoretische Grundlagen der Filtration, besonders der Aerosolfiltration. S. R. **95**, 102
— s. a. A. Winkel
Wöhlisch, E., Theorie der Thrombokinasewirkung. R. **94**, 373
— Analyse thermodynamischer Messungen an hochelastischen Faserstoffen. O. **95**, 296
— und W. Grüning, Antithrombinwirkung der Serumproteine und ihre Beziehung zur Metathrombinbildung. R. **94**, 374
Wolf, J., Innere Struktur der Zellen des Stratum desquamans der menschlichen Epidermis. R. **94**, 240
— K., Sichtwirkung einer ebenen spiralförmigen Luftströmung. R. **94**, 228
— K. L., s. H. Dunken
Wolff, A., Asbestosia pulmonum. R. **94**, 235
— F. v., Gesetz des Vulkanismus. R. **95**, 341
Wood, L. A., Synthetische Kautschuke: Ein Überblick über ihre Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwendungen. R. **94**, 120
Wottge, K., Der bestrahlte Zellkern. R. **94**, 365
Wright, D. A., Erhitzung dünner Molybdänschichten im hochfrequenten elektrischen Feld. R. **94**, 108

Yabroff, D. L., und E. L. Walters, Gummibildung in gekrackten Benzinen. R. **95**, 351
Yagi, S., Bildung des Silberhydrosols durch Licht. R. **95**, 120

Yamaguchi, Sh., Erforschung der Struktur amorpher Filme durch eine neue Elektronenbeugungsmethode. R. **94**, 230
— Untersuchung amorpher Filme durch Elektronenbeugung. R. **94**, 359
Yamaha, G., Wirkung verschiedener Pufferlösungen auf die Spirogyra-Zellen. R. **95**, 255
Yamakita, I., Organosole: Das Gel aus Kadmiumoleat-Oleinsäure-Lösung. R. **95**, 120
Yanagihara, A., Untersuchung über rhythmische Fällungen, R. **95**, 340
Yarnold, G. D., Die Bewegung von Quecksilber in einer Kapillarröhre. R. **94**, 107
Ziegelmayer, W., Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen. B. **94**, 127
— und E. Merres, Die Nahrungs- und Genußmittel, ihre Pflege und Lagerung. B. **94**, 379
Ziegenspeck, H., Mizellierung der Turgeszenz- und Wachstumsmechanismen der Pflanzen. R. **94**, 234
— Mizellierung, Turgeszenzmechanismen und gerichtetes Wachstum. R. **95**, 254
Zimmer, E., Umsturz im Weltbild der Physik. B. **95**, 355
— J. K., s. R. M. Thomas
— K. G., s. H. J. Born
Zur Strassen, H., s. W. Strätling

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 94 und 95 (1941)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (94 oder 95) an, die zweite die Seitenzahl.

Abgase in der Luft, ihr Verhalten, Liesegang. R. **94**, 375
Absorption des Lichtes durch Gelatine-Farbstoff-phosphore und das Beer'sche Gesetz, Mischung. O. **94**, 153
— optische, supraleitender Zinnschichten, Hilsch. R. **95**, 338
— von Gas in der Form von Blasen, Oyama u. a. R. **94**, 108
Abwässer, ihre Pufferwerte während der Reinigung, Ingols u. a. R. **95**, 260
Abwehrfermente, Abderhalden. B. **95**, 129
Adsorption der Dämpfe leichten und schweren Wassers durch Magnesia, ihre Schnelligkeit, Ishikawa u. a. R. **94**, 107
— des Pseudoisozyanin-N-N'-diäthylchlorids am Glimmer, Škerlak. O. **95**, 265
— Diskontinuitäten bei Adsorptionsprozessen, Chambers u. a. R. **94**, 107
— von Äthylen an reduziertem Nickel, Jijima. R. **94**, 106
— von Wasserdampf auf Kieselsäure-Oberfläche, gemessen durch direkte Wägung, Barrett u. a. R. **94**, 231
— von Wasserstoff auf reduziertem Nickel, Shun-Jiyima. R. **95**, 120
Adsorptionspotentiale, Dean u. a. R. **94**, 107
Aerosolfiltration, Witzmann. S. R. **95**, 102
Aktive Stoffe, ihre Herstellung und Anwendung, Krczil. P. B. **94**, 379; **95**, 130
Aktivierungsprozesse an thoriertem Molybdän, Nelting. R. **94**, 236
Aktivitäts-Koeffizienten-Theorie der Elektrolyt-Koagulation schwach solvatisierter Hydrosole, Ostwald. O. **94**, 169
Algen. Nukleal-Reaktion an Zieralgen, Roeckl. R. **94**, 240
Alkylierung, katalytische, von iso-Butan mit gasförmigen Olefinen, Blunck u. a. R. **95**, 252
Alkylsulfate. Netzmittel aus Kerosin (= Leuchtpetroleum), Padgett u. a. R. **95**, 258
Allergie und vegetatives Nervensystem, Heim. R. **95**, 343
Altern und Mitfällung, Kolthoff u. a. R. **94**, 231
Alterung und Niederschlagsbildung, Kolthoff u. a. R. **94**, 110
Aluminiumoxyd, elektrolytisch erzeugtes, seine Struktur, Roth. R. **94**, 118
Amine und Tone in Farbreaktion, Hauser u. a. R. **94**, 236
Aminosäurenabbau und Serumeiweißkörper, Dirr u. a. R. **95**, 346
Analyse durch Riechen, Nielsen. R. **95**, 252
— Herstellung und anorganisch-chromatographische Anwendung von ionenaustauschfähigem Papier, Flood. R. **95**, 252
Analysen, quantitative, ihre Ausführung, Biltz. B. **94**, 243
Anaphylaxie. Antithrombingehalt des Blutes im anaphylaktischen Zustand, Dyckerhoff u. a. R. **94**, 371
Anilin-Formaldehyd-Harze, Temperaturfunktion der Viskosität am Beispiel ihrer Lösungen, Scheele, Steinke und Avisier. O. **95**, 74
Anoden aus Eisen mit einer Schicht magnetischen Oxyds, Verfahren zu ihrer Herstellung, Kameyama u. a. R. **94**, 118
Anstrichfarben-Filme, ihre Bildung und Wertminderung. Veränderungen bei der Betrachtung mit ultraviolettem Licht, Overholt u. a. R. **95**, 259
Anstrichfilme, Auswertung von rumpometrischen Messungen. R. **94**, 122
— Physikalische Untersuchung des Trocknungsvorganges, König. R. **94**, 230
Anstrichstoffe, der Auslaufbecher, ein Meßgerät zur Bestimmung ihrer Auslaufzeit, Niesen. R. **95**, 252
Antidiphtherieserum, seine Reinigung durch peptische Proteolyse, Modern u. a. R. **95**, 124
Antikörper, eine Theorie ihrer Bildung, Pauling. R. **94**, 366
Antithrombinwirkung der Serumproteine und ihre Beziehung zur Metathrombinbildung, Wöhlisch u. a. R. **94**, 374

Aorteneiweißstoffe, lösliche, ihre Flockung durch Ammoniumsulfat unter normalen und pathologischen Bedingungen, Schönholzer. R. **94**, 364; **95**, 343
Apparate, chemisch-technische, Handbuch, Kieser. B. **94**, 243
— Möglichkeit der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen mit der Wilson-Kammer, Takeuti. R. **95**, 121
Arznei. Zerfall der Pillen und Resorption ihrer Wirkungsstoffe, v. Novák u. a. R. **94**, 239
Asbestose, Einschränkung der körperlichen Leistungsfähigkeit solcher Kranker, Roemheld. R. **94**, 375
Asbestosia pulmonum, Wolff. R. **94**, 235
Askorbinsäurebildung des B.-prodigiosus aus Xylose, Büsing u. a. R. **94**, 372
Asphaltbitumine, ihre Fließeigenschaften, Saal u. a. R. **94**, 123
— ihre Konstitution, Pfeiffer. R. **94**, 123
Asphaltisches Bitumen als kolloides System, Pfeiffer u. a. R. **94**, 123
Äthylalkohol, gemischt mit Wasser, Oberflächenspannung, Bonnell u. a. R. **95**, 337
Äthylen, seine Adsorption an reduziertem Nickel, Jijima. R. **94**, 106
Äthylzellulose, Koch. R. **94**, 126
Atmosphäre, obere, und das aureale Leuchten, Vegard. R. **94**, 232
Atome und Ionen, Briegleb. B. **95**, 128
Ätzerscheinungen, erzeugt mit optisch-aktiven Säuren, ihre Deutung, Kleber. R. **94**, 108
Auge. Grundvorgänge des Sehens, v. Studnitz. R. **95**, 345
— Wasseradsorption der Kornea, Heringa u. a. R. **95**, 344
Auslaufbecher, ein Meßgerät zur Bestimmung der Auslaufzeit von Anstrichstoffen, Niesen. R. **95**, 252
Außenanstrichfarben für Häuser, Troutman. R. **95**, 258
Automobile und plastische Massen. R. **94**, 377
Azetylzellulose, in verschiedenen Lösungsmitteln dielektrisch untersucht, Takei und Erbring. O. **94**, 312
— Konzentrationsabhängigkeit ihrer Viskosität, Takei und Erbring. O. **95**, 207

Backwaren. Porentabelle, Dallmann. B. **95**, 264
Bakterien, Strukturdarstellung, insbesondere die Kapseldarstellung bei Anaerobiern mit dem elektrischen Elektronen-Übermikroskop, Jakob u. a. R. **95**, 353
Bakteriendehydrasen, ihre Isolierung nach dem Frier- und Autolyseverfahren, Franke u. a. R. **95**, 122
Bakterienproteasen: Dipeptidasen anaerober Bakterien. — Abwesenheit einer für die Wirksamkeit notwendigen Karbonylgruppe in den Anaerodipeptidasen, Maschmann. R. **94**, 369/70
Bakteriensymbiose in höheren Pflanzen und ihre Beeinflussung durch „Leitelemente", Henning u. a. R. **94**, 375
Bakteriophagen. Durchlässigkeit der Blut-Liquor-Schranke und der Placenta für Bakteriophagen, Burckhardt. R. **94**, 114
— ein Potenzierungseffekt, Bloch. R. **94**, 108
— experimentelle Untersuchungen über ihre Beziehungen zu malignen Tumoren, Bloch. R. **94**, 114
Basalt. Die „Blasenzüge" des Steinheim-Dietesheimer Basaltvorkommens, Murawski. R. **95**, 341
Baumwollfaser, lamellare Struktur ihrer Zellulosemembran, Barrows. R. **94**, 238
Baumwollfasern, Lamellenstruktur ihrer Zellulosemembranen, Barrows. R. **95**, 254
Baumwollgarne und Frostschäden, Klust. R. **94**, 121
Benzine, gekrackte, ihre Gummibildung, Yabroff u. a. R. **95**, 351
Benzoesäure, ihre Veresterung mit Äthylalkohol in der Dampfphase, Vernon u. a. R. **95**, 337
Benzpyren, seine Eignung zur fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung fett- und lipoidreicher Strukturen in lebenden Zellen und Mikroorganismen, Graffi. R. **94**, 124
Benzpyrenspeicherung, intrazelluläre, in lebenden Normal- und Tumorzellen, Graffi. R. **94**, 125
Beton und Zement, mineralogische und petrographische Probleme bei ihrer Herstellung, Obenauer. R. **94**, 236
Bienenwachs, adsorptive Trennungen und ihre praktische Anwendung, Tischer u. a. R. **95**, 341
Bier, Verhalten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, Reif. R. **94**, 239
Bindegewebe, Bau und Leistungsfähigkeit, Heringa u. a. R. **95**, 346
Bindemittel, tonige, Bedeutung ihrer Quellfähigkeit für Gießereisande, Endell u. a. R. **95**, 256
Bioelektrische Potentiale bei Halicystis, Blinks. R. **94**, 363
Biologische Fragen, ihre Deutung unter Benutzung der Elektrophorese, Moyer. R. **94**, 110
— Substrate, empfindliche, ihre Kälte-Hochvakuumtrocknung, Eyer u. a. R. **95**, 340
Blut. Bindung von Prontosil an die Bluteiweißkörper, Schönholzer. R. **95**, 346
— Diffusion von Blutfarbstoff in der inneren Randzone und äußeren Oberfläche des Zentralnervensystems bei subarachnoidaler Blutung, Noetzel. R. **94**, 115
— Gerinnungssystem des Plazentarblutes, Dyckerhoff u. a. R. **95**, 342
— -Liquorschranke bei Greisen, Trabucchi. R. **94**, 115
— sein Antithrombingehalt im anaphylaktischen Zustand, Dyckerhoff u. a. R. **94**, 371
— Verteilung der Sulfanilamide, Simesen. R. **95**, 344
Bluteiweißkörper, menschliche, ihre chemische Zusammensetzung, Balint u. a. R. **95**, 123
Blutgerinnung, gesteigerte, bei Oxalatdarreichung, Noda. R. **95**, 122
— seine Verkürzung durch Oxalat, Druckrey u. a. R. **95**, 121
— und Papain, Dyckerhoff u. a. R. **94**, 373
Blutgruppen und Serumproteine, Gróh. O. **94**, 1
Blutplasma, seine Gewinnung und Verarbeitung auf dem Hamburger Schlachthof, van der Leeden. R. **95**, 259
— seine Konservierung, Hepp. R. **95**, 251
— Vorkommen von Triglyzerin, Blix. R. **95**, 122
Blutserum, seine Cholin- und Kolaminphosphatide bei alimentärer Lipämie, Brante. R. **95**, 122
— seine Eiweißtrübungskurve in Abhängigkeit vom Lebensalter, Köppel. R. **94**, 232
Blutserumphosphatide, ihre Chemie, Blix. R. **94**, 374
Blutzerfallsgifte und ihre Bedeutung für Bluttransfusion und Blutkonservierung, Dyckerhoff u. a. R. **95**, 342

Boden. Beweglichkeit und Verteilung von Kali und Phosphorsäure im Ackerboden bei Vorhandensein einer verdichtenden Zwischenschicht (Pflugsohle), Schneider. R. **95**, 341
— Humusformen einiger Tropenböden (Angola), Scheffer u. a. R. **94**, 112
— Verteilung, Mineralisation und Adsorption organischer Phosphorsäureverbindungen im Boden, Scharrer u. a. R. **94**, 112
— Wirkung von Stallmist auf den Boden, besonders der Phosphorsäure im Stallmist, Rauterberg. R. **94**, 232
Bodenkundliche Forschung, ihre Methodik, Leonhardt. R. **95**, 121
Bor, seine Wirkung auf Helodea canadensis, Macke. R. **94**, 235
Borfluorid zur Förderung von Sulfonierungs- und Nitrierungsreaktionen, Thomas u. a. R. **95**, 252
Braunkohle, Kornveränderungen bei der Trocknung, Säuberlich. R. **95**, 353
— sudetendeutsche, ihre großräumige Veredlung durch vulkanische Wärme, Jurasky. R. **94**, 122
Braunkohlen-Staubvoranlage, Verpuffungen, Müller. R. **95**, 353
Buna. Laboratoriumsverfahren für den Abbau von Buna S und Buna SS, Esch u. a. R. **94**, 241
Bunakautschuke, Koch. R. **95**, 256
Butan. Katalytische Alkylierung von iso-Butan mit gasförmigen Olefinen, Blunck u. a. R. **95**, 252
Büttenpapier, s. Papier
Butylene. Polybutylene, Eigenschaften und Verwendung in Petroleumprodukten, Thomas u. a. R. **95**, 351

Chemie, allgemeine und anorganische, Einführung, Smith-D'Ans. B. **94**, 378
— anorganische, für Mediziner, Lehrbuch, Leipert u. a. B. **94**, 378
— Einleitung in ihr Studium, Remsen-Reihlen. B. **94**, 243
— organische, Lehrbuch, Langenbeck. B. **94**, 379
— physikalische, kurzes Lehrbuch, Ulich u. a. B. **94**, 378
— physiologische, Lehrbuch, Abderhalden. B. **95**, 263
Chemiker als Forscher, Kwasnik. B. **95**, 355
Chemische Reaktionsarten und deren Systematik, Hüttig. O. **94**, 258
— Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind. Historische Grundlagen, Hüttig. O. **94**, 137 — Die chemischen Reaktionsarten und deren Systematik, Hüttig. O. **94**, 258
Chlorophyllchemie, Fischer. R. **95**, 344
Chrom III, Beeinflussung seiner Lichtabsorption durch polare Gruppen einiger organischer Verbindungen, Elöd, Schachowskoy und Pfeifer. O. **94**, 329
Chromosomenkonjugation, die dabei wirksamen Kräfte und ihre Bedeutung für die identische Verdopplung von Nukleoproteiden, Friedrich-Freksa. R. **94**, 365
Chromsalzlösungen, Messungen ihrer Lichtabsorption in Gegenwart einiger polarer bzw. ionogener Gruppen, Elöd, Schachowskoy und de Chezaulx Meyer. O. **94**, 333
Cumaronharz, Boye. R. **94**, 125

Daguerreotypien, ihre Korngröße, Jaenicke. R. **94**, 236
Daguerrotypisten, aus ihren Erkenntnissen, Lüppo-Cramer. R. **94**, 119
Dehydrierung, katalytische, gasförmiger Paraffine, Grosse u. a. R. **95**, 337
— von Rizinusöl, Forbes u. a. R. **95**, 338
Dekorationsartikel, Arbeitsbedingungen für ihren Druck, Rolf. R. **95**, 347
Diatomeen aus dem Franzensbader Mineralmoor, ihre Salzresistenz, Höfler u. a. R. **94**, 367
— Feinbau ihrer Kieselmembran, Rogall. R. **94**, 235
Diatomeenzellen, geformte mineralische Einschlüsse, Lanz. R. **94**, 367
Dichroismus von Gold und Silber, Schmidt. R. **94**, 367
Diffusion im Kupfer—Zink-System, Wirkung der Korngröße, George. R. **94**, 235
— in Metallen, Wells u. a. R. **94**, 235
— von Helium durch verschiedene Gläser, Smith u. a. R. **94**, 236; **95**, 347
Diffusionsmessungen nach der Lamm'schen Skalenmethode für Polydispersitätsbestimmungen, Gralén. O. **95**, 188
Dipeptidase, Graßmann u. a. R. **94**, 368
Diphtheriebazillen-Differenzierung, Schlirf. R. **94**, 366
Diphtheritis. Reinigung von Antidiphtherieserum durch peptische Preoteolyse, Modern u. a. R. **95**, 124
Druck. Einfluß der Trocknung auf Anthrasol- und Indigosoldrucke, Künzel. R. **95**, 347
— Filmdruck, besonders die Arbeitsbedingungen für den Druck von Dekorationsartikeln, Rolf. R. **95**, 347
Druckfarben und Verdickungen, kontrolliert mit dem Pintographen, Mecheels. R. **94**, 232
Drüsen. Färberischer Nachweis des Schleimes in den Drüsenzellen beim Menschen, Clara. R. **94**, 240
Drüsenepithem von Saxifraga, seine Wasserpermeabilität, Hofmeister. R. **94**, 233

Edelsteine, kristallisierte, geschliffene, Bestimmung kristalloptischer Daten, Plato. R. **94**, 111
Eier, ihre Gaskaltlagerung, Kaeß u. a. R. **94**, 123
Eisen-Phenanthrolin-Verbindung (Methodik der Serumeisenbestimmung), Schmidt. R. **94**, 361
Eisen, Untersuchung seiner Korrosion mittels Elektronenbeugung, Miyaka. R. **94**, 118
Eisenanoden mit einer Schicht magnetischen Oxyds, Verfahren zu ihrer Herstellung, Kameyama u. a. R. **94**, 118
γ-Eisenhydroxyd und Kadmiumkarbonat, Umwandlungs- und Reaktionsvorgänge beim Erhitzen, Schröder. R. **95**, 339
Eisenmineralien, oolithische, des Doggers der schweizer Alpen, Déverin. R. **95**, 342
Eiweiß der Eier, elektrophoretische Untersuchung seiner Proteine, Longsworth u. a. R. **94**, 366
— Eiweißfraktionen und Stickstoff, ihre Photometrie, Jendrassik u. a. R. **94**, 361
— natives, und einzelne Aminosäuren, strahlenbedingte Änderung ihrer ernährungsphysiologischen Wirkung, Bickel. R. **94**, 365
— Verhalten von Ovomuzien bei der Verflüssigung von Hühnereiweiß, Balls u. a. R. **95**, 259
Eiweißaustausch zwischen Erythrozyten und Plasma, Oisi. R. **95**, 344

Eiweißkörper, Zahl und Dissoziationsbereich der ionogenen Gruppen und Dissoziationskurve, Lichtenstein. R. **94**, 370
Eiweißlösungen, polarographische Untersuchungen über Beziehungen der Ultraviolettstrahlenwirkung zu ihrer Konzentration, Schmidt. R. **94**, 361
Eiweißstoffe, lösliche, der Aorta, ihre Flockung durch Ammoniumsulfat unter normalen und pathologischen Bedingungen, Schönholzer. R. **94**, 364; **95**, 343
Ektromelie, ihre Erzeugung durch Provokation, Kikuth u. a. R. **94**, 114
Elastizität. Analyse thermodynamischer Messungen an hochelastischen Faserstoffen, Wöhlisch. O. **95**, 296
— gummiähnlicher Substanzen, Bresler u. a. R. **95**, 353
Elastizitätseigenschaften dünner Quarzfäden, Reinkober. R. **95**, 338
Elektrische Ladung auf Flüssigkeitsoberflächen, Snoddy u. a. R. **94**, 106
— Leitfähigkeit während der Reaktion saurer bzw. alkalischer Phenol-Formaldehyd-Gemische, Manegold und Petzold. O. **95**, 59
Elektroden. Verwendung zeolithischer Membran-Elektroden, Marshall. R. **94**, 111
Elektrodialyse und Elektrophorese in der Stärkeforschung, Samec. S. R. **94**, 350
Elektrolyse fester Lösungen von Sauerstoff in metallischem Zirkon, de Boer u. a. R. **94**, 112
Elektrolytlösungen, Änderung ihrer Konzentration bei der Filtration durch Kollodiummembranen, Hacker. O. **94**, 11
— und Sole, Zusammensetzung ihrer Ultrafiltrate unter Wirkung des Siebeffekts der Kollodiummembranen, Hacker. O. **95**, 194
Elektronen-Übermikroskop zur Strukturdarstellung bei Bakterien, Jakob u. a. R. **95**, 353
Elektronenbeugung zur Untersuchung amorpher Filme, Yamaguchi. R. **94**, 359
— zur Untersuchung anodisch abgeschiedener dünner Schichten, Harrington u. a. R. **94**, 359
Elektroneninterferenz-Aufnahmen und übermikroskopische Untersuchungen auf einer temperaturbeständigen und haltbaren Trägerschicht, Haß und Keller. O. **95**, 26
Elektronenmikroskopie, 10 Jahre, Ramsauer. B. **95**, 354
Elektronenmikroskopische Untersuchung der Präzipitinreaktion von Tabakmosaikvirus mit Kaninchenantiserum, v. Ardenne. R. **95**, 341
Elektrophorese, ihre Benutzung zur Deutung biologischer Fragen, Moyer. R. **94**, 110
Elektrophysiologie, Schaefer. B. **94**, 126
Elektrotechnik. Halbleitertheorie der Sperrschicht und Spitzengleichrichter, Schottky. R. **94**, 109
Emaillen, synthetische, Dawson u. a. R. **95**, 258
Emission, negativ polarisierte, der Gelatine-Farbstoffphosphore, Fröhlich und Gombay. O. **94**, 147
Emulsion, Einfluß des Luftfilms auf ihre Bildung, Hall u. a. R. **95**, 259
Emulsionen und ihre Entmischung, Theorie, Dobrowsky. O. **95**, 286
Entmarkungskrankheiten, zentrale, Hallervorden. R. **94**, 114
Enzymologie, Handbuch, Nord u. a. B. **95**, 354
Epidermis, menschliche, innere Struktur der Zellen des Stratum desquamans, Wolf. R. **94**, 240
Erosion und Kavitationserosion, de Haller. R. **94**, 235
Erythrozyten der Vögel und elektrische Leitfähigkeit der Suspensionen von Ellipsoiden, Velick u. a. R. **95**, 251
— ihre Durchlässigkeit für radioaktives Kalium, Dean u. a. R. **95**, 345
— Wirkung der Quellung auf ihre Respiration, Hunter u. a. R. **95**, 345
Ester, ihre Aktivierung durch Alkohole und deren Verwendung als Lacklösungsmittel, Ware u. a. R. **95**, 257
— zyklischer Verbindungen, monomolekulare Schichten, Tatiiri. R. **95**, 120
Explosionen. Ursachen und Nutzanwendung aus Beochtungen von Verpuffungen in einer Braunkohlen-Staubvoranlage, Müller. R. **95**, 353
Explosionsfähigkeit von Staubwolken aus Aluminiumstaub und Quarz, Mason u. a. R. **95**, 346
Explosionswellen und Wolkenoberflächen, Schmauß. R. **94**, 113
Explosive Gasgemische, Vergleich der auslöschenden Wirkung fein zerteilter fester Substanzen, Jorissen u. a. R. **95**, 353

Faden- und Kugelmoleküle, ihr Viskositätsverhalten in komprimierten Flüssigkeiten, insbesondere Glykogen und Stärke, Ebbecke u. a. R. **94**, 360
— und Netzstruktur makromolekularer Stoffe, Müller. O. **95**, 138, 306
Farben mit TiO_2 für Außenanstriche, ihr Kreidigwerden. Außenanstrichfarben für Häuser, Troutman u. a. R. **95**, 258
— s. a. Anstrichfarben
Farbenreiben mit Netzmitteln, Detroit Club. R. **95**, 351
Färberei. Einfluß der Trocknung auf Anthrasol- und Indigosoldrucke, Künzel. R. **95**, 347
Farblacke mit TiO_2 für Außenanstriche, ihr Kreidigwerden. Synthetische Emaillen, Dawson u. a. R. **95**, 258
Farbstoff, gelber, von den alten Meistern verwendet, Jacobi. R. **95**, 256
Farbstoffe. Adsorption des Pseudoisozyanin-N-N'-diäthylchlorids am Glimmer, Škerlak. O. **95**, 265
— Die negativ polarisierte Emission der Gelatine-Farbstoffphosphore, Fröhlich und Gombay. O. **94**, 147
— Einwirkung von Palatinechtfarbstoffen auf Kollagensubstanz, Elöd und Schachowskoy. O. **94**, 188
— Lichtabsorption der Gelatine-Farbstoffphosphore und das Beer'sche Gesetz, Mischung. O. **94**, 153
— substantive, ihr Wert bei der Charakteristik von Früchten und Samen, Niethammer. R. **94**, 234
Färbungen, histologische. Feinbau und Anfärbbarkeit, Liesegang. R. **95**, 254
Fasern. Alkalilöslichkeit von Viskosefasern in Abhängigkeit von der Streckung, Eckert u. a. R. **94**, 237
— Polarisationsmikroskopische Untersuchung an einer neuen synthetischen Faser, Ohara. R. **94**, 109
Faserstoffe. Geschaffene Nichtzellulose-Faserstoffe und ihre Eigenschaften, Koch. R. **94**, 121
— hochelastische, Analyse ihrer thermodynamischen Messung, Wöhlisch. O. **95**, 296
Feinbau und Anfärbbarkeit, Liesegang. R. **95**, 254
Fermente, s. Abwehrfermente

Fermentforschung, Methoden, Bamann u. a. B. **94**, 126, 242; **95**, 129, 263
Feste Stoffe. Ein strukturempfindlicher photochemischer Effekt an Schichtgittersubstanzen, Hedvall, Wallgren und Månsson. O. **95**, 33
— — ihre Photoaktivität, Hedvall, Borgström und Cohn. O. **94**, 57
— — Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind. Historische Grundlagen, Hüttig. O. **94**, 137. — Die chemischen Reaktionsarten und deren Systematik, Hüttig. O. **94**, 258
Festigkeitsversuche an Schichtstoffen, Schuhmann u. a. R. **95**, 261
Fettartige Verbindungen großer Kettenlänge, katalytische Methoden zur Erhöhung ihres Gehaltes an Ungesättigtheit, Forbes u. a. R. **95**, 338
Fettchemie. Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel, Gnamm. B. **95**, 264
Fette. Fließcharakteristiken von Schmierfetten auf Kalkbasis, Blott u. a. R. **95**, 257
Fettstoffe, biologische, ihre Trennung aus ihren natürlichen Gemischen durch Anwendung von Adsorptionssäulen: Abtrennung der phosphor- und stickstofffreien Lipoidfraktionen, Trappe. R. **94**, 362
Fibringerinnung als Polymerisations-Kristallisationsvorgang, Ebbecke. R. **94**, 372
Fibrinogenlösungen, Scherelastizität an ihrer Oberfläche, Grüning. O. **94**, 164
Fibrinolyse, Grüning. R. **94**, 375
Fieber, Wasser- und Kochsalzaustausch, Takagi. R. **94**, 366
Filme, amorphe, Erforschung ihrer Struktur durch eine neue Elektronenbeugungsmethode, Yamaguchi. R. **94**, 230
— — untersucht durch Elektronenbeugung, Yamaguchi. R. **94**, 359
— Der Oxydfilm auf rostfreiem Stahl, Tokumitu. R. **94**, 230
— Drucklösliche und druckverschiebbare Anteile der einmolekularen Lagen nativer und denaturierter Proteine, Langmuir u. a. R. **94**, 230
— Erhitzung dünner Molybdänschichten im hochfrequenten elektrischen Feld, Wright. R. **94**, 108
— Messung des Refraktionsindex und der Dicke dünner Interferenzhäute auf Glas, Vasiček. R. **95**, 338
— Monomolekulare Schichten von Estern zyklischer Verbindungen, Tatiri. R. **95**, 120
— Struktur des Cr-Films auf Steinsalz, Shirai. R. **94**, 108
— Spreitung flüchtiger organischer Flüssigkeiten auf Wasser in Gegenwart einmolekularer Filme, Washburn u. a. R. **94**, 230
— Untersuchungen anodisch abgeschiedener dünner Schichten, mit Elektronenbeugung, Harrington u. a. R. **94**, 359
Filter für Schwebstoffe, Born u. a. R. **94**, 376
— Staub- und Nebelabscheidung an Trockenfiltern, Witzmann. R. **94**, 240
Filtration. Glasgemengebriketts in eine Fourcaultwanne einzulegen, Berman u. a. R. **95**, 352
— Konzentrationsänderung in Elektrolytlösungen bei der Filtration durch Kollodiummembranen, Hacker. O. **94**, 11; **95**, 194
— mit aktivierten Kieselguren, Ferényi. B. **95**, 264
— theoretische Grundlagen, insbesondere die Aerosolfiltration, Witzmann. S. R. **95**, 102
Filtration. Zusammensetzung der Ultrafiltrate von Elektrolytlösungen und Solen unter Wirkung des Siebeffekts der Kollodiummembranen, Hacker. O. **94**, 11; **95**, 194
Filtrationsuntersuchungen, Brieghel-Müller. O. **95**, 82
Filtriergeschwindigkeit, ihre Beschleunigung durch Beeinflussung der Trübe, Rumpelt. R. **95**, 260
Flachs-Naßspinnen unter Zusatz von Weichmachern zum Spinnbad, Biczysko. R. **94**, 237
Fleisch, Beurteilung seiner Qualität und der nicht durch Mikroorganismen verursachten Veränderungen bei seiner Lagerung, Steiner. R. **94**, 124
Flugzeuge für das Militär aus plastischen Massen. R. **94**, 376
Flugzeuglacke. Beziehungen zwischen dem Steifwerden und der Wetterfestigkeit zur Zusammensetzung, Reinhart u. a. R. **95**, 258
Flüssigkeiten, ihr Reibungskoeffizient, Sameshima u. a. R. **94**, 108
Formaldehyd, seine Reaktion mit Proteinen, Gustavson. R. **95**, 256
Formalin-Fixierung, eine Hemmung, Liesegang. R. **94**, 124
Früchte und Samen, Wert substantiver Farbstoffe bei ihrer Charakteristik, Niethammer. R. **94**, 234
Furfurol aus Rotbuchenholz, Jayme u. a. R. **94**, 237

Gas, seine Absorption in der Form von Blasen, Oyama u. a. R. **94**, 108
Gase, Möglichkeit der Bestimmung ihrer Leitfähigkeit mit der Wilson-Kammer, Takeuti. R. **95**, 121
Gefriertaschenbuch. B. **94**, 128.
Gelatinen für photographische Emulsionen, Polster. R. **94**, 119
Gelkörper. Morphologie von Komplexgelkörpern, Bungenberg de Jong. R. **94**, 233
Gerberei. Anionenaufnahme im Pickel, Fritsch u. a. R. **94**, 237
— Pufferung und Pufferindex, Kubelka u. a. R. **94**, 237
— Reaktion des Formaldehyds mit Proteinen, Gustavson. R. **95**, 256
— Schwellung der Haut unter verschiedenen Salzlösungen, Chambard u. a. R. **95**, 348
— s. a. Leder
Gerbstoffe. Sulfonierung und Emulgierung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, Künzel u. a. R. **94**, 376
— Untersuchung von Austauschgerbstoffen nach dem Filterverfahren, Herfeld. R. **95**, 348
Gerbung: Chromgerbung, Theis u. a. R. **94**, 120
— Eine neue Art von Kieselsäure-Gerbung, Rose. R. **94**, 120
— Mineralgerbung und andere nicht rein pflanzliche Gerbungsarten, Balanyi u. a. R. **94**, 127
— mineralische. Einwirkung von Palatinechtfarbstoffen auf Kollagensubstanz, Elöd und Schachowskoy. O. **94**, 188. — Beeinflussung der Lichtabsorption von CrIII durch polare Gruppen einiger organischer Verbindungen, Elöd, Schachowskoy und Pfeifer. O. **94**, 328. — Lichtabsorptionsmessungen an Chromsalzlösungen in Gegenwart einiger polarer bzw. ionogener Gruppen, Elöd, Schachowskoy und de Chezaulx Meyer. O. **94**, 333
— Verhalten der Schweinehaut bei der Salzung, Hausam u. a. R. **94**, 120

Gerbwirkung der Novolaksulfonsäuren, beeinflußt durch deren Sulfonierungsgrad, Küntzel u. a. R. **94**, 376
— von Chromglykokoll-Komplexen und Durchgerbung der Hautfaser in basischen Chrombrühen, Küntzel u. a. R. **94**, 237
Gerinnung des Fibrins als Polymerisations-Kristallisationsvorgang, Ebbecke. R. **94**, 372
— eines Kieselsäuregels im Vergleich zur Plasmagerinnung, Ebbecke. R. **94**, 360
Geschmacks- und Aromastoffe, Bournot. R. **94**, 123
Getreidekleber, ihre Synärese, Baron. R. **94**, 123
Gewebe. Ein Verfahren, Nitrate im Gewebe sichtbar zu machen, Crämer. R. **94**, 125
— menschliches, Absorption des Ultraschalls und deren Abhängigkeit von der Frequenz, Pohlmann. R. **95**, 344
Gewitter. Voltapotentiale an H_2O-Phasen als Quelle der Gewitterelektrizität, Lange. R. **95**, 342
— was man davon weiß, Wall. R. **94**, 112
Gewitterelektrizität, ihre Herkunft, Rudolph. R. **94**, 113
Gießereisande, Bedeutung der Quellfähigkeit toniger Bindemittel, Endell u. a. R. **95**, 256
Gießmassen, Anwendung organischer Verflüssigungsmittel, Sproat u. a. R. **94**, 118
Gift. Kerngifte und Zytoplasmagifte, Brock u. a. R. **95**, 343
Gitterbau. Ein strukturempfindlicher photochemischer Effekt an Schichtgittersubstanzen, Hedvall, Wallgren und Månsson. R. **95**, 33
Glas. Diffusion von Helium durch verschiedene Gläser, Smith. R. **95**, 347
— eine auffallende Erscheinung seiner Viskosität, Pietenpol u. a. R. **94**, 118
— Messung des Refraktionsindex und der Dicke dünner Interferenzhäute auf Glas, Vasiček. R. **95**, 338
— s. a. Goldrubinglas
Gläser, organische, und optische Filter, ihre optische Verwendbarkeit, Frölich. R. **94**, 377
— verschiedene, und die Diffusion von Helium, Smith u. a. R. **94**, 236; **95**, 347
Glasgemengebriketts in eine Fourcaultwanne einzulegen, Berman u. a. R. **95**, 352
Glasindustrie, Gemengemischen und Brikettieren, Belani. R. **95**, 256
— Gesundheitsverhältnisse, Pluhar. R. **95**, 255
Glasseide und Glaswolle, ihre technologischen Eigenschaften, Koch. R. **95**, 251
— und Glasfasergarn, Einwirkung von Hitze und von Feuchtigkeit auf ihre Festigkeit und Dehnung, Koch. R. **95**, 338
Gleichrichter. Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter, Schottky. R. **94**, 109
Glutaminsäure aus nekrotischem Gewebe, ihre optische Drehung, Bayerle u. a. R. **95**, 124
Glykogen und Stärke in komprimierten Flüssigkeiten, Ebbecke u. a. R. **94**, 360
Gold- und Silberdichroismus, Schmidt. R. **94**, 367
Goldrubinglas, Wirkung der Wärmebehandlung auf seine Farbe, Badger u. a. R. **95**, 347
Goldsol: Kettenbildung im elektrischen Wechselstromfelde, Kruyt und Vogel. O. **95**, 2
Gräser. Mizellierung, Turgeszenzmechanismen und gerichtetes Wachstum, Ziegenspeck. R. **95**, 254
Greise, Verhalten ihrer Blut-Liquorschranke, Trabucchi. R. **94**, 115
Grenzfläche Fest/Flüssig, Messung einer kleinen Menge daselbst adsorbierter Stoffe, Akamatu. R, **95**, 121
Grenzflächen und Übermolekülbildung, Dunken Fredenhagen und Wolf. O. **95**, 186
Grenzflächenschichten, trennende, ihre Eigenschaften, ein wichtiges Problem in der chemischen Technologie, Hedvall. R. **95**, 250
Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Quecksilber, Dunken. R. **94**, 229

Hämoglobin. Dielektrische Untersuchung von Kohlenoxydhämoglobin und dieses mit Fremdkörpern versetzt, Arrhenius. R. **94**, 110
Hartmetalle, ihre Entwicklung und wirtschaftliche und technische Bedeutung, Ammann. R. **94**, 117
— Vorgänge bei ihrer Abnutzung, Dawihl. R. **94**, 117
Harz aus Cumaron, Boye. R. **95**, 258
— s. a. Kunstharz
Harze. Behandlung von Phenolharzen mit Metallchloriden, Stout u. a. R. **94**, 377
— Cumaronharz, Boye. R. **94**, 125
— der Dizyklopentadien-, Kumaron- und Indoltypen, abgeändert durch Fettsäureazyle, Ralston u. a. R. **95**, 258
— Vergilben von Inden-Kumaronharzen, Carmody. R. **95**, 258
Haut, ihre Schwellung unter verschiedenen Salzlösungen, Chambard u. a. R. **95**, 348
— Sekretomotorische Reaktion, aktive Flüssigkeitsbewegung der Froschhaut auf elektrische Reizung, Motokawa. R. **94**, 364
— Stellung der Zelle im Stoffwechselaustausch mit der Umgebung und die gerichtete Permeabilität, Huf. R. **95**, 121
Hefe. Schutzwirkung der Kaliumsalze gegen den Einfluß ultravioletter Strahlen auf Hefe, Kondrat'jewa. R. **95**, 254
Helium, seine Diffusion durch verschiedene Gläser, Smith u. a. R. **94**, 236; **95**, 347
Hochelastische Faserstoffe, Analyse ihrer thermodynamischen Messung, Wöhlisch. O. **95**, 296
Hochpolymere, organische, Konzentrationsabhängigkeit ihrer Viskosität, Takei und Erbring. O. **95**, 322
Holz, seine Imprägnierung bei der Sulfitzellstoffkochung und ihre Bedeutung für die Ausbeute und die Qualität des Zellstoffes, Hägglund u. a. R. **94**, 121
— seine Schützung gegen schädigende Einflüsse durch Pilze, Tiere und Chemikalien, Rabanus. R. **95**, 351
Holzchemie, Gegenwartsprobleme, Höpner. S. R. **94**, 98
Hölzer, Bestimmung ihres Radiumgehaltes, Pelz. R. **95**, 254
Holzverzuckerung und Verarbeitung der Holzzuckerwürzen, kolloidchemische Probleme, Eichenberger. R. **95**, 352
Hornhaut, Wesen der scheiben- und ringförmigen Trübungen, besonders das Liesegang'sche Phänomen, Sugita. R. **95**, 121
— s. a. Kornea
Humus, seine kolloidchemischen Eigenschaften: Dispersitätschemie des Lignins, Junker. O. **95**, 213
Humusstoffe, Huminsäuren und ihre Bestimmung, Hoffmann. R. **95**, 253

Hydratzellulose, Einwirkung von Wärme auf ihre Fasern, Götze u. a. R. **95**, 349
Hydrierung einer Pittsburgher „seam coal". Kinetik der Wasserstoffaufnahme, der Sauerstoffabgabe und der Verflüssigung, Storch u. a. R. **95**, 337
Hydroxyde von Beryllium, Magnesium und Aluminium, Einfluß der Autoklavbehandlung auf ihren Zustand, Katsurai und Kita. O. **95**, 41
Hydroxylapatit, sein Verhalten in Lösungen, Klement. R. **95**, 340

Indigosole und ihr adsorptives Verhalten, Ruggli u. a. R. **94**, 236
Influenza: Isolierung eines filtrierbaren Pneumonieerregers durch den Mäuseversuch. — Darstellung des filtrierbaren Pneumonie-Erregers, Herzberg. R. **94**, 113
Influenza-Virus-Stämme, Herzberg. R. **94**, 113
Isolationspapiere in der Telefon-Industrie, Finch. R. **94**, 238
Isolatoren. Verhalten von porös und dicht gebrannten Porzellan-Isolatoren in hochfrequenten Wechselfeldern, Endres. R. **94**, 118
Isolierlacke, insbesondere auf Kunstharzgrundlage, praktische Erfahrungen, Burmeister. R. **95**, 126
Isolierpapiere, ihre Asche bildenden Bestandteile, Mc Lean u. a. R. **95**, 350
Isolierstoffe, feste, Temperaturabhängigkeit des elektrischen Durchschlags, Böning. O. **95**, 181
— Raumladungen und Spannungsverteilung, Böning. O. **94**, 31

Jodsilber, chemisch erzeugte Keime, Lüppo-Cramer. O. **94**, 184

Kabelmäntel aus organischen Kunststoffen, ihre Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, Schulze. R. **95**, 261
Kadmiumoleat-Oleinsäure-Lösung als Gel, Yamakita. R. **95**, 120
Kaffeekohle, ihre Adsorptionsfähigkeit, Riedel. R. **94**, 239
Kaliumisotope aus Valonia und Nitella, ihre Trennung, Jacques. R. **94**, 363
Kaolin in Reaktion mit gebranntem Kalk in wässeriger Lösung, Strätling u. a. R. **95**, 347
Kaolinit, Einfluß der Teilchengröße auf seine Plastizität, Whittaker. R. **94**, 118
Kapillaren. Die Eigenschaften von Flüssigkeiten in feinen Kapillaren, Cohan u. a. R. **94**, 230
Kapillarröhren und die Bewegung von Quecksilber, Yarnold. R. **94**, 107
Karotin, seine Reinigung, Fraps u. a. R. **94**, 123
Karbidkalk, ist er ein lästiger Abfallstoff? R. **95**,256
Karzinomatöse und normale Organe, Vorkommen von d-Peptidasen, Bayerle u. a. R. **94**, 373
Kasein, elektrophoretisch untersucht, Mellander. R. **94**, 361
— seine Gerbung durch Aldehyde, Dyachenko u. a. R. **94**, 121
Kaseine verschiedener Tierarten, vergleichende physikalische und chemische Untersuchungen, Kovacs. R. **95**, 125
Katalysator, seine Rolle, Adkins. R. **94**, 229
Katalyse durch Nickel, Raney. R. **94**, 230
— Handbuch, Schwab. B. **94**, 242
Katalytische Dehydrierung gasförmiger Paraffine, Grosse u. a. R. **95**, 337
Katalytische Methoden zur Erhöhung des Gehaltes an Ungesättigtheit in fettartigen Verbindungen großer Kettenlänge. Die Dehydrierung von Rizinusöl, Forbes u. a. R. **95**, 338
— Oxydation des Naphthalins und seiner Derivate in der Gasphase, Pongratz u. a. R. **95**, 337
— Zersetzung von Oxalsäure durch Platinsol, Sano. R. **94**, 359
— Zyklisierung aliphatischer zu aromatischen Kohlenwasserstoffen, Grosse u. a. R. **95**, 337
Kautschuk. Buna, Koch. R. **95**, 256
— künstlicher, und Kunststoffe mit kautschukähnlichen Eigenschaften, Springer. R. **94**, 377
— Verwendung von Regeneratkautschuk in Gummi und Hartgummifabrikaten, Palmer u. a. R. **94**, 120
— -Pigment-Mischungen, refraktometrisch untersucht, Jones. R. **95**, 256
— seine Struktur, Houwink. O. **95**, 303
— Variabilität von Plantagen-Latex. Oberflächenspannung, Villars. R. **95**, 256
— s. a. Latex, Neopren
Kautschuke, synthetische: Überblick über ihre Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwendungen, Wood. R. **94**, 120
Kautschukregenerat, sein Chloroformextrakt, Palmer u. a. R. **95**, 348
Keimbildung in wässeriger Lösung, Dehlinger u. a. R. **95**, 339
Keramische Massen. Anwendung organischer Verflüssigungsmittel in Gießmassen, Sproat u. a. R. **94**, 118
Keratin der Schafwolle, seine Reaktionsfähigkeit, Schöberl u. a. R. **95**, 125
Kernobst, Bedeutung seines Reifezustandes bei der Kaltlagerung und dessen Bestimmung, Krumbholz. R. **94**, 123
Kernquellungsvermögen, seine Beeinflussung durch Wundentzündung, Deloffre. R. **94**, 364
Kerosin für Netzmittel. Alkylsulfate, Padgett u. a. R. **95**, 258
— für Schmutzlösungsmittel. Alkylaminhydrochloride, Padgett u. a. R. **95**, 258
Kettenpolymere, Viskosität und Molekulargewicht, Meyer. O. **95**, 70
Kieselgure, aktivierte, zur Filtration, Ferényi. B. **95**, 264
Kieselsäure, ihre Löslichkeit in schwach sauren und alkalischen Lösungen, Correns. R. **94**, 112
Kieselsäuregel, seine Gerinnung im Vergleich zur Plasmagerinnung, Ebbecke. R. **94**, 360
Kieselsäuregele, Nurd u. a. R. **94**, 231
— ihre Gerinnungszeit: Wirkung von Aldehyden und Zuckern über ein p_H-Gebiet, Munro u. a. R. **94**, 109
Klebstoffe und Farbenbindemittel, aus ihrem geschichtlichen Werdegang. R. **94**, 120
Knochenbildung. Osteogenese und Biochemie des Frakturkallus, Annersten. B. **95**, 128
Koagulation. Die A.K.-Theorie der Elektrolyt-Koagulation schwach solvatisierter Hydrosole, Ostwald. O. **94**, 169
Kobaltoxyde, Baroni. R. **94**, 110
Kohle, aktivierte. Das „Supersorbon"-Verfahren, Schindel. R. **95**, 260
— Hydrierung einer Pittsburgher „seam coal". Kinetik der Wasserstoffaufnahme, der Sauerstoffabgabe und der Verflüssigung, Storch u. a. R. **95**, 337

Kohle, Hydrierung typischer nordamerikanischer Splintkohlen, Eisner u. a. R. **95**, 251
— -Nebenprodukte. Vergilben von Inden-Kumaronharzen, Carmody. R. **95**, 258
Kohlekarbonisierung. Gasdrucke im nicht verkokten Chargenanteil, Reynolds u. a. R. **95**, 337
Kohlenoxyd, Einfluß von Metallen und Metalloxyden auf seinen Zerfall, Baukloh u. a. R. **94**, 117
Kohlenteere und -destillate, das Kracken, Egloff u. a. R. **95**, 257
Kohlenwasserstoff-Synthese, technische, aus H_2 und CO, Underwood. R. **95**, 251
Kohlenwasserstoffe, katalytische Zyklisierung aliphatischer zu aromatischen, Grosse u. a. R. **95**, 337
Kolchizin, sein Wirkungsmechanismus, Györffy. R. **95**, 342
Kollodiummembranen, Änderung der Konzentration von Elektrolytlösungen bei ihrer Filtration, Hacker. O. **94**, 11
— Wirkung ihres Siebeffektes auf die Zusammensetzung der Ultrafiltrate von Elektrolytlösungen und Solen, Hacker. O. **95**, 194
Kolloid-Gesellschaft, Arbeitstagung in Dresden am 20./21. Juni 1941. Thema: Struktur kolloider Systeme. N. **95**, 1, 137
Kongorubin, Haller. O. **94**, 199
Kontraktion, optisch-negative Schwankung des Myonems, Schmidt. R. **94**, 367
Kornea, ihre Wasseradsorption, Heringa u. a. R. **95**, 344
— s. a. Hornhaut
Korngröße, ihre Wirkung auf die Diffusion im Kupfer—Zink-System, George. R. **94**, 235
Korrosion von Metallen und Einkristallätzung, Kleber. R. **94**, 107
— von Zink und Zinklegierungen, Bayer. R. **95**, 255
— s. a. Metalle
Korrosionsschutz durch leistungsfähige Lacke, Brodersen. R. **94**, 122
— s. a. Phosphatierung
Kosmischer Zwischenraum, seine festen Teilchen, Spalén. R. **95**, 121
Kosmochemie, Wildt. R. **94**, 363
Krebs, Aufnahme anorganischer Elektrolyte, Maluf. R. **94**, 363
— Nachprüfung der polarographischen Prager Krebsreaktion, Albers. R. **94**, 362
Kristalle. Deutung der mit optisch aktiven Säuren erzeugten Ätzerscheinungen, Kleber. R. **94**, 108
— flüssige, ihre Richtung durch Wärmeleitung, Stewart u. a. R. **95**, 120
— Metallkorrosion und Einkristallätzung, Kleber. R. **94**, 107
— Rekristallisation in der Petrographie und Rekristallisation von Steinsalz, Sylvin und Anhydrit, Golusda. R. **95**, 121
— Wirkung von Farbstoffen auf die Kristalltracht und die optischen Eigenschaften von NaF, LiF, NaCl, KCl, KBr und KJ, Frondel. R. **94**, 107
Kristallisation, ihre Beeinflussung durch strahlende elektrische Energie, Hofer. R. **95**, 253
Kristallisationskraft, ihre Messung, Correns. R. **94**, 107
Kristallwachstum, Grenzen der Kossel-Stranskischen Theorie, Kleber. O. **94**, 39
Kumaronharz, Boye. R. **95**, 258
Kunstharze aus Anilin und Formaldehyd, Viskos tätsverhältnisse in ihren konzentrierteren Lösu gen, Scheele, Steinke und Avisier. O. **94**, 2
— sichtbare Gleichstromvorgänge, Vieweg u. R. **95**, 261
— Temperaturfunktion der Viskosität am Beispiel d Lösungen von Anilin-Formaldehyd-Harzen Kresol, Scheele, Steinke und Avisier. O. **95**,
Kunstharz-Preßlinge mit Füllstoffen, Einfluß d Fließvermögens auf ihre Entmischung, Schwit mann. R. **94**, 241
— -Preßmassen, ihre Tablettierung, Blache. E **95**, 261
— -Preßstoffe, ihre Härte und Verschleißfestigkei Weigel. R. **95**, 262
Kunstkautschuk und Kunststoffe mit kautschul ähnlichen Eigenschaften, Springer. R. **94**, 3
Kunstseide und Zellwolle nach dem Viskoseve fahren, Götze. B. **95**, 126
Kunststoff im Maschinen- und Apparatebau Römer. R. **95**, 261
Kunststoff-Taschenbuch, Pabst. B. **95**, 264
Kunststoffdispersionen auf dem Gebiet de Lederaustauschprodukte, Craemer. R. **95**, 26
Kunststoffe, Anwendung des Mikrotoms, Viewe u. a. R. **95**, 261
— Eigenschaften und Verwendung neuartiger Viny kunststoffe, Kollek. R. **94**, 241
— Festigkeitsversuche an Schichtstoffen, Schuh mann. R. **95**, 261
— Gewinde in Preß- und Spritzteilen, Wepreck. R **94**, 376
— härtbare, Beziehungen zwischen chemischem Au bau, Struktur und mechanischer Festigkeit, Stä ger u. a. R. **94**, 376
— härtbare, das Spritzpressen, Weprek. R. **95**, 26
— ihre Angriffsbeständigkeit; Bestimmung und Aus nützung am Beispiel des Igelit PCU, Buchmann R. **95**, 261
— ihre Eindruckshärte, Kuntze. R. **94**, 377
— ihre Korrosion, Blom. R. **94**, 241
— ihre Untersuchung auf Schlagbiegefestigkeit Kuntze u. a. R. **94**, 241
— Laboratoriumsverfahren für den Abbau von Bun S und Buna SS, Esch u. a. R. **94**, 241
— plastische, Dauerhaftigkeit ihrer physikalische Eigenschaften, Delmonte. R. **94**, 241
— Messung ihres Elastizitätsmoduls, Kuntze u. a R. **94**, 377
— organische, für Kabelmäntel, ihre Feuchtigkeits durchlässigkeit, Schulze. R. **95**, 261
— Polyvinylazetate, Weihe. R. **95**, 261
— Reaktionswärme saurer bzw. alkalischer Phenol Formaldehydgemische, Manegold und Petzoldt O. **94**, 284. — Elektrische Leitfähigkeit während der Reaktion saurer bzw. alkalischer Phenol Formaldehydgemische, Manegold und Petzoldt O. **95**, 59.
— thermoplastische, Druckmessungen bei ihrer Verarbeitung, Vieweg u. a. R. **94**, 125
— transparente, beschleunigte Prüfung ihrer Wetterfestigkeit, Kline u. a. R. **94**, 125
— Verwendung der Werkstoffe in der Textilveredlungsindustrie, Peter. R. **94**, 125
— s. a. Plastische Massen
Kupfer—Nickel-Mischungen, Schnelligkeit der Homogenisierung in Pulverbriketten, Rhines u. a. R. **94**, 235

Kupfer—Zink-System, Wirkung seiner Korngröße auf die Diffusion, George. R. **94**, 235
Kupfersulfat und Natriumsilikat in Reaktion, Anderson u. a. R. **94**, 231

Labferment, seine Reinigung durch chromatographische Adsorption. R. **94**, 361
Lack. Bewertung von Lösungsmitteln für Nitrozelluloselacke. Aktivierung von Estern durch Alkohole und deren Verwendung als Lacklösungsmittel, Ware u. a. R. **95**, 257
— leistungsfähiger, für Korrosionsschutz, Brodersen. R. **94**, 122
Lacke. Emaillelacke als Drahtlacke in der Elektrotechnik, Burmeister. R. **94**, 122
— für Flugzeuge. Beziehungen zwischen dem Steifwerden und der Wetterfestigkeit zur Zusammensetzung, Reinhart u. a. R. **95**, 258
— Neueste Entwicklung der Nitrozelluloselacke, Kraus. R. **94**, 122
— Praktische Erfahrungen mit Isolierlacken, insbesondere auf Kunstharzgrundlage, Burmeister. R. **95**, 126
Lackfarben s. Farblacke
Landwirtschaftschemie 1931—1940, Fortschritte, Jacob. R. **95**, 253
Latex. Hevealatex-Schlamm. Existenz einer Schlammfraktion im frischen nicht konservierten Latex, Mc Kolm. R. **95**, 348
— Variabilität von Plantagen-Latex, Oberflächenspannung, Villars. R. **95**, 256
Leben, ist seine Entstehung aus Anorganischem erklärbar? Berg. R. **95**, 346
Lebensmittel und ihre Veränderungen, Ziegelmayer. B. **94**, 127
Lebertran, seine bakterien- und sporenabtötende Wirkung, Pels Leusden u. a. R. **94**, 366
Leder, Anwendung der Mikroveraschung bei seiner Untersuchung, Sleichter. R. **94**, 237
— Färbung und Fettung von Chromleder, Deforges. R. **94**, 237
— seine Wasserdampfdurchlässigkeit und die von Austauschstoffen für Leder, Herfeld. R. **95**, 348
Lederaustauschprodukte. Praktische Bedeutung von Kunststoffdispersionen, Craemer. R. **95**, 261
Legierungen von Metallen, Einfluß der Grenzflächenspannung auf ihre Korngröße bei der Verfestigung, Bastien. R. **94**, 107
Leuchtpetroleum s. Kerosin
Licht, sein Durchdringen durch dichten Nebel, Uchiyama. R. **95**, 346
Liesegangringe auf der Hornhaut, Sugita. R. **95**, 121
— Rhythmische Fällung von Bleijodat in Gelatine, Veil. R. **94**, 110
— — Fällungen, Yanagihara. R. **95**, 340
— Theorie, Shemiakin u. a. R. **95**, 120
— Wellenähnliche Eigenschaften rhythmischer Fällungen, Raman u. a. R. **95**, 251
Lignin für plastische Massen, Crepaz u. a. R. **95**, 261
— seine Dispersitätschemie, Junker. O. **95**, 213
— seine Hydrierung in wässerigen Lösungen, Harris u. a. R. **95**, 350
Lignitverwertung, heutiger Stand, Beyschlag. R. **94**, 121
Lipoidfraktionen, phosphor- und stickstofffreie, ihre Abtrennung durch Adsorptionsstärke, Trappe. R. **94**, 362
Lösungen mit anomaler Zähigkeit, Boedeker. O. **94**, 161
— und Pulver, radioaktiv untersucht, Lieseberg. R. **94**, 231
— wässerige, sehr verdünnte, ihr Einfluß auf chemische Reaktionen, Karaoglanov. O. **95**, 43
Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel, Gnamm. B. **95**, 264
Luft. Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen in der Stadtluft, Roffo. R. **94**, 117
Luftströmung, ebene spiralförmige, ihre Sichtwirkung, Wolf. R. **94**, 228
Lüppo-Cramer, Dr. H., zum 70. Geburtstag, Ostwald. O. **94**, 257

Magnetische Permeabilität, ihre Bestimmung aus Widerstandsmessungen an Eisendrähten bei Frequenzen der Größenordnung 10^8 Hertz im Zusammenhang mit der Größe der Weiß'schen Elementarbezirke, Strutt u. a. R. **94**, 117
Makromolekulare Stoffe mit Faden- und Netzstruktur, Müller. O. **95**, 138, 306
Makromoleküle s. a. Übermoleküle
Maßanalyse, Jander u. a. B. **95**, 262
Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker, Sirk. B. **95**, 262
Mayonnaise aus Öl und Eigelb, Hall u. a. R. **95**, 259
Mediziner. Lehrbuch der anorganischen Chemie, Leipert u. a. B. **94**, 378
Membrandurchlässigkeit, Mc Mahon u. a. R. **94**, 230
Membranen, s. a. Kollodiummembranen
Membranwirkung und osmotischer Druck, Thiel. O. **94**, 348
Metachromasie und Vitalfärbung mit p_H-Indikatoren, Spek. R. **94**, 234
Metalle, Einfluß von Strahlungen während ihrer Korrosion auf die Zerstörung periodischer Niederschläge von $Ag_2Cr_2O_7$ in Gelatine, Mikhalev u. a. R. **95**, 120
— Entstehung des Rekristallisationsschaubildes unter Berücksichtigung des Einflusses der Erhitzungsgeschwindigkeit, Graf. R. **94**, 117
— Entwicklung und wirtschaftliche und technische Bedeutung der Hartmetalle, Ammann. R. **94**, 117
— ihre Oberflächenbehandlung durch Phosphatierung, Roesner u. a. R. **95**, 255
— ihre Rekristallisation, Masing u. a. R. **94**, 117
— Photoleitfähigkeit von Halbleiterschichten einiger Sulfide und Selenide von Schwermetallen, Asai. R. **95**, 120
— und Metalloxyde, ihr Einfluß auf den Zerfall von Kohlenoxyd, Baukloh u. a. R. **94**, 117
— Vorgänge bei der Abnutzung von Hartmetallen, Dawihl. R. **94**, 117
— Wirkung der Korngröße auf die Diffusion im Kupfer—Zink-System, George. R. **94**, 235
— zweiwertige, laminardisperse Hydroxyde und basische Salze, Feitknecht. N. **95**, 355
Metallegierungen, Einfluß der Grenzflächenspannung auf ihre Korngröße bei der Verfestigung, Bastien. R. **94**, 107
Metallflächen, polierte, ihre Struktur, Dobinski. R. **95**, 338
Metallkorrosion und Einkristallätzung, Kleber. R. **94**, 107
Metalloberflächen, sensibilisierte, ihr Photoeffekt in Beziehung zur Temperaturstrahlung weißer Oxyde, Skaupy. O. **94**, 65

Methakrylsäureester, polymerisierte, Variationen in der Viskosität ihrer Lösungen, Strain. R. **95**, 257
Mikroorganismen, Isolierung von Desmolasen: Isolierung von Bakteriendehydrasen nach dem Frier- und Autolyseverfahren, Franke u. a. R. **95**, 122
Mikroskop. Ein Übermikroskop für 220 kV Strahlspannung, Müller und Ruska. O. **95**, 21
— Eine temperaturbeständige und haltbare Trägerschicht für Elektroneninterferenzaufnahmen und übermikroskopische Untersuchungen, Haß und Kehler. O. **95**, 26
— Übermikroskopische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Deckkraft und Kristallgröße bei Pigmenten, Schmieder. O. **95**, 29
— s. a. Übermikroskop
Mizellierung, Turgeszenzmechanismen und gerichtetes Wachstum, Ziegenspeck. R. **95**, 254
Molekulare Ordnungszustände und einige durch sie bedingte Eigenschaften in makromolekularen Stoffen mit Faden- und Netzstruktur, Müller. O. **95**, 138, 306
Moleküle, langkettige organische, Form und Charakter ihrer thermischen Bewegung, und Elastizität gummiähnlicher Substanzen, Bresler u. a. R. **95**, 353
Molekulargewicht und Viskosität bei Kettenpolymeren, Meyer. O. **95**, 70
Molekularstruktur und Viskosität, Mark u. a. R. **94**, 359
Molybdän, thoriertes, Aktivierungsprozesse, Nelting. R. **94**, 236
Mühlen. Naß arbeitende Schwingmühlen, Bachmann. R. **94**, 124
Muskeln, Intensität ihrer Beugungspolarisation in verschiedenen Altersstadien, Pfeiffer. R. **94**, 232
Mutationsvorgang, eine biophysikalische Analyse, Timoféeff-Ressovsky. R. **95**, 345
Muzin. Verhalten von Ovomuzin bei der Verflüssigung von Hühnereiweiß, Balls u. a. R. **95**, 259
Myelinfiguren an lebenden Pflanzenzellen, Küster. R. **95**, 254
Myonem. Doppelbrechung des Stieles von Carchesium, insbesondere die optisch-negative Schwankung seines Myonems bei der Kontraktion, Schmidt. R. **94**, 367

Nahrungs- und Genußmittel, ihre Pflege und Lagerung, Ziegelmayer u. a. B. **94**, 379
Naphthalin und Derivate, ihre katalytische Oxydation in der Gasphase, Pongratz u. a. R. **95**, 337
Naphthensäuren aus dem Erdöl der Golfküste. Zusammensetzung der höher siedenden Säuren, Harkness u. a. R. **95**, 259
— ihre Überführung in Naphthenkohlenwasserstoffe. Chemische Konstitution, Goheen. R. **95**, 259
Naturwissenschaften, Ergebnisse und Probleme, Bavink. B. **94**, 242
Naturwissenschaftliche Forschung, deutsche, seit 20 Jahren, Mentzel. R. **94**, 231
Nebel, dichter, Druchdringen von Licht, Uchiyama. R. **95**, 346
— Entnebelungsanlagen in Industriebetrieben, Jacobi. R. **94**, 375
— ihre Absorption durch Flüssigkeiten, Remy. R. **94**, 228
— im elektrischen Wechselfeld, G. Escherichs Beobachtungen, Schmauß. R. **94**, 113
Nebel, objektive spektralphotometrische Messung ihres Streulichtes, Teucher. R. **95**, 340
Neopren-Vulkanisate unter Einfluß von Petroleumprodukten, Fraser. R. **95**, 348
Nerv, peripherer, seine mukoide Degeneration, Krücke. R. **94**, 116
Nerven. Die zentralen Entmarkungskrankheiten, Hallervorden. R. **94**, 114
Nickel mit polierten Lagen, Axon. R. **95**, 347
Nickelkatalyse, Raney. R. **94**, 230
Niederschläge. Altern und Mitfällung, Kolthoff u. a. R. **94**, 231
Niederschlagsbildung und Alterung, Kolthoff u. a. R. **94**, 110
Niere. Durchlässigkeit der proximalen Tubuli contorti in der Niere des Carassius carassius, Gordon. R. **94**, 368
Nikotin, seine Verteilung zwischen Wasser und Erdölen, Norton. R. **95**, 259
Nitella, chemischer Ersatz, Osterhout. R. **94**, 363
Nitratassimilation, ihre Schwermetallkatalyse, Burström. R. **94**, 235
Nitrozelluloselacke, Bewertung von Lösungsmitteln. Aktivierung von Estern durch Alkohole und deren Verwendung als Lacklösungsmittel, Ware u. a. R. **95**, 257
Nuklealfärbung bis zum Plasmalogen, Feulgen. R. **94**, 124

Oberflächen. Elektrische Ladung auf Flüssigkeitsoberflächen, Snoddy u. a. R. **94**, 106
Oberflächenchemie, elektrokinetische Betrachtungen, Moyer u. a. R. **95**, 120
Oberflächenspannung im PLAWM-Trog, Mc Bain u. a. R. **94**, 108
— von Mischungen von Äthylalkohol und Wasser, Bonnell u. a. R. **95**, 337
Oberflächenviskosität, Becker. R. **94**, 359
Öl. Auswaschbare und nichttropfende Textilöle, Schwarz. R. **94**, 239
— Naphthensäuren aus dem Erdöl der Golfküste, Harkness u. a. R. **95**, 259
— Neues Verfahren zur Untersuchung der Schmieröle und ihrer Eigenschaften, Lecomte du Nouy. R. **94**, 109
— Polymerisation von Tungöl, Tatimori. R. **94**, 239
Opale, gebänderte, Norton u. a. R. **95**, 342
Operatorenrechnung nebst Anwendungen in Physik und Technik, Wagner. R. **94**, 126
Organismus als physikalisches System, v. Bertalanffy. R. **95**, 344
Organosole: Das Gel aus Kadmiumoleat-Oleinsäure-Lösung, Yamakita. R. **95**, 120
Osmose, anomale, Söllner u. a. R. **94**, 359
Osmotischer Druck, seine Theorien, Metcalf. O. **94**, 157
— — und Membranwirkung, Thiel. O. **94**, 348
Oxalsäure, ihre katalytische Zersetzung durch Platinsol, Sano. R. **94**, 359
Oxydation, katalytische, des Naphthalins und seiner Derivate in der Gasphase, Pongratz. R. **95**, 337
Oxyde, weiße, Beziehung zwischen ihrer Temperaturstrahlung und dem Photoeffekt an sensibilisierten Metalloberflächen, Skaupy. O. **94**, 65
Oxydfilm auf rostfreiem Stahl, Tokumitu. R. **94**, 230

Palatinechtfarbstoffe, ihre Einwirkung auf Kollagensubstanz, Elöd und Schachowskoy. O. **94**, 188
Pankreaszelle, ihr submikroskopischer Bau, Ries. R. **94**, 240; **95**, 254
Papain, Schwefelgehalt und Aktivierbarkeit, Schöberl u. a. R. **94**, 368
— sein Gehalt an Phytothrombin, Dyckerhoff u. a. R. **94**, 373
Papainpräparate, ihre Antigeneigenschaften, Haas. R. **94**, 375
Papier, Bindung von Al- und H-Ion, Launer. R. **94**, 238
— Einfluß der kolloiden Eigenschaften des Tones auf das Kalandrieren von Büttenpapieren, Rowland u. a. R. **95**, 349
— Getreidestroh als Rohstoff zur Herstellung von Papier- und Kunstfaserzellstoffen, Jaime u. a. R. **95**, 338
— ionenaustauschfähiges, seine Herstellung und anorganisch-chromatographische Anwendung, Flood. R. **95**, 252
— Isolationspapiere in der Telefon-Industrie, Finch. R. **94**, 238
— und Papiererzeugnisse, Imprägnierwirkung, Fiedler u. a. R. **95**, 349
— und seine Eigenschaften als Kartenzeichen- und Druckträger, Bredov. R. **94**, 122
— s. a. Isolierpapier
Papiere, Bestimmung ihres p_H-Wertes, Launer. R. **94**, 121
— Kennzeichnung ihres Verhaltens gegen Tinte, Brecht u. a. R. **95**, 349
Papiermasse, ihre Änderungen, Bialkowsky u. a. R. **94**, 121
Paraffine, gasförmige, ihre katalytische Dehydrierung, Grosse u. a. R. **95**, 337
Parenchyme, lumineszenzmikroskopische Analyse des Transpirationsstromes, Strugger. R. **94**, 115
Patente, neuere, über synthetische organische Pflanzenschutzmittel, Waeser. P. B. **94**, 128, 243
Pech, seine Extraktion, Demann u. a. R. **94**, 122
Pepsin, seine Fraktionierung, Herriott u. a. R. **94**, 364
d-Peptidasen, ihr Vorkommen in normalen und karzinomatösen Organen, Bayerle u. a. R. **94**, 373
Periodische Niederschläge von $Ag_2Cr_2O_7$ in Gelatine, Einfluß von Strahlungen während der Korrosion von Metallen auf ihre Zerstörung, Mikhalev u. a. R. **95**, 120
Permeabilität der Gewebe gewisser Pflanzen für das Thiochrom, einen fluoreszierenden Vitalfarbstoff, Schopfer. R. **95**, 353
— gerichtete, und die Stellung der Zelle im Stoffaustausch mit der Umgebung, Huf. R. **95**, 121
Petroleumprodukte, ihr Einfluß auf Neoprenvulkanisate, Fraser. R. **95**, 348
Pflanzen, Mizellierung ihrer Turgeszenz- und Wachstumsmechanismen, Ziegenspeck. R. **94**, 234
— Osmoregulation der Wasserpflanzen, Geßner. R. **94**, 116
— Physiologische Studien an Hymenophyllaceen, Härtel. R. **94**, 234
Pflanzenschutzmittel, synthetische organische, neuere Patente, Waeser. P. B. **94**, 128, 243
Pflanzenwachstum in Nährlösungen und Verwendbarkeit der an Permutit oder Anilinschwarz adsorbierten Ionen, Schlenker. R. **94**, 364
p_H-Indikatoren, Metachromasie und Vitalfärbung, Spek. R. **94**, 234
Phenol-Formaldehyd-Gemische, saure und alkalische, ihre Reaktionswärme und ihre elektrische Leitfähigkeit, Manegold und Petzoldt. O. **94**, 284; **95**, 59
— — Kondensationsprodukte, ihre Sulfonierung und Emulgierung, Küntzel u. a. R. **94**, 376
Phosphatase verschiedenen Reinheitsgrades, ihre Beeinflussung durch Ultraviolett- und Röntgenstrahlen, Albers. R. **94**, 365
Phosphatierung von Metallen, Roesner u. a. R. **95**, 255
Phosphatierungs-Bäder, quantitative Untersuchung von Deckschicht und Selbstpassivierungsvorgang, Machu. R. **95**, 255
Phosphor. Lichtabsorption der Gelatine-Farbstoff-phosphore und das Beer'sche Gesetz, Mischung. O. **94**, 153
Phosphoreszenzemission, negativ polarisierte, Fröhlich und Gombay. O. **94**, 147
Photoaktivität fester Stoffe, Hedvall, Borgström und Cohn. O. **94**, 57
Photochemischer, strukturempfindlicher Effekt an Schichtgittersubstanzen, Hedvall, Wallgren und Mansson. O. **95**, 33
Photoeffekt an sensibilisierten Metalloberflächen in Beziehung zur Temperaturstrahlung weißer Oxyde, Skaupy. O. **94**, 65
Photographie. Aus den Erkenntnissen der Daguerrotypisten, Lüppo-Cramer. R. **94**, 119
— Bildkontrastverhältnisse beim Photographieren durch trübe Medien, Plotnikow. R. **94**, 111
— Chemisch erzeugte Keime im Jodsilber, Lüppo-Cramer. O. **94**, 184
— Ein topochemischer Effekt bei der Entwicklung nach dem Fixieren, Kornfeld. R. **94**, 120
— Entwicklung, ihr Mechanismus, James. R. **94**, 119
— Gelatinen für photographische Emulsionen, Polster. R. **94**, 119
— Halogensilberfilme auf Hydratzellulose, Elvegard u. a. R. **94**, 119
— Korngröße der Daguerreotypien, Jaenicke. R. **94**, 236
— Sensibilisierung des Halogensilbers durch Zyaninfarbstoffe, Götze u. a. R. **94**, 120
— Übersensibilisierung mit Quecksilber, Tull. R. **94**, 119
— Wirkung gewöhnlicher Metalle auf die photographische Platte, Reboul. R. **94**, 119
Photographische Umkehr mit Röntgenstrahlen, Baltzer u. a. R. **95**, 347
Photographisches Bild, latentes, Mechanismus seiner Bildung und Entwicklung, Dankov. R. **94**, 119
Photoleitfähigkeit von Halbleiterschichten einiger Sulfide und Selenide von Schwermetallen, Asai. R. **95**, 120
Physik, Grundriß, Dörrie. B. **95**, 262
— neue, auf Grundlage der klassischen, Leiri. B. **95**, 128
— Umsturz in ihrem Weltbild, Zimmer. B. **95**, 355
Physiologie: Elektrophysiologie, Wagner. B. **94**, 126
Pickel, Anionenaufnahme, Fritsch u. a. R. **94**, 237
Pigmente, übermikroskopische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Deckkraft und Kristallgröße, Schmieder. O. **95**, 29

Pigmentteilchen, weiße, Einfluß ihrer Gestalt auf die Lichtundurchlässigkeit. Spießförmiges ZnS in Form von Wurtzit, Depew u. a. R. **95**, 256
Pillen, ihr Zerfall und die Resorption ihrer Wirkungsstoffe, v. Novák u. a. R. **94**, 239
Pilze, niedere, ihre Biochemie: Das Pigment von Penicillium citreo-roseum, Posternak u. a. R. **94**, 115
Plasmagerinnung im Vergleich zur Gerinnung des Kieselsäuregels, Ebbecke. R. **94**, 360
Plasmaproteine normaler Personen und nicht fiebernder Kranker, ihre Unterfraktionen, Balint u. a. R. **95**, 123
Plasmogenie, Laboratoriumsnachrichten, Herrera. B. **94**, 128
Plasmolyseform bei Allium cepa, besonders der Einfluß des K·, Takamine. R. **95**, 255
Plastische Kunststoffe, Dauerhaftigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften, Delmonte. R. **94**, 241
— Massen auf Rädern. R. **94**, 377
— — aus Lignin, Crepaz u. a. R. **95**, 261
— — Einfluß der Molekülgröße auf die Eigenschaften industriellen Thermoplastiks, Couzens u. a. R. **94**, 125
— — für Militärflugzeuge. R. **94**, 376
— — ihre Wasseraufnahme, Kline u. a. R. **94**, 377
— — und Kohle, Megson u. a. R. **94**, 125
Plastizität von Kaolinit, Einfluß der Teilchengröße, Whittaker. R. **94**, 118
Pneumonieerreger, filtrierbarer, seine Isolierung durch den Mäuseversuch. — Seine Darstellung, Herzberg u. a. R. **94**, 113
Polierte Lagen auf Nickel, Axon. R. **95**, 347
Polydispersitätsbestimmungen aus Diffusionsmessungen nach der Lamm'schen Skalenmethode, Gralén. O. **95**, 188
Polymere. Viskosität und Molekulargewicht bei Kettenpolymeren, Meyer. O. **95**, 70
Polymerisation: Einstoffpolymerisation, Krczil. B. **95**, 355
Polyvinylazetate, Weihe. R. **95**, 261
Porentabelle für Weizengebäcke, Dallmann. B. **95**, 264
Porzellan. Verhalten von porös und dicht gebrannten Porzellan-Isolatoren in hochfrequenten Wechselfeldern, Endres. R. **94**, 118
Potential, bioelektrisches von Nitella, unter Wirkung oxydierender und reduzierender Mittel, Blinks. R. **94**, 363
Potentiale, bioelektrische, bei Halicystis, Blinks. R. **94**, 363
Printograph, ein Kontrollapparat für Verdickungen und Druckfarben, Mecheels. R. **94**, 232
Prontosil, seine Bindung an die Bluteiweißkörper, Schönholzer. R. **95**, 346
Proteasen des B.-sporogenes: Neue Proteinase und aktivierbare Peptidasen, Maschmann. R. **94**, 368
Protein, Biosynthese und die Entwürfe seiner Strukturen, Janssen. R. **94**, 233
— Molekulargewicht und Elektrophorese kristalliner Ribonuklease, Rothen. R. **94**, 359
Proteine des Eiereiweißes, elektrophoretisch untersucht, Longsworth u. a. R. **94**, 366
— ihre Reindarstellung. R. **95**, 253
— native und denaturierte, drucklösliche und druckverschiebbare Anteile ihrer einmolekularen Lagen, Langmuir u. a. R. **94**, 230
— Spaltung von Virusproteinen der Tabakmosaikgruppe, Pfankuch. R. **95**, 125
Proteine und proteolytische Enzyme, ihr Au ziehen aus Hefe, Strain. R. **95**, 343
— Unterfraktionen der Plasmaproteine normaler Pe sonen und nicht fiebernder Kranker, Balint u. R. **95**, 123
— Verhalten von Tumorproteinen gegen Pepsin u Trypsin, Bayerle. R. **95**, 122
— Verwendung der Löslichkeit zur Kennzeichnu ihrer Reinheit, Butler. R. **94**, 361
Protoplasma, Einfluß von Ca- und K-Salzen a seine Permeabilität für Harnstoff und Glyzeri Kreuz. R. **95**, 345
— sein Feinbau, untersucht mit dem Universa Elektronenmikroskop, Menke. R. **94**, 368
— ultrarote Strahlen im Dienste der Erforschur seines molekularen Baus: Anteil des Tyndall- ur Plotnikoweffekts an der Streuung lebender ur toter Zellen, Lepeschkin. R. **94**, 367
Pseudoisozyanin-N-N'-diäthylchlorid, sei Adsorption am Glimmer, Škerlak. O. **95**, 265
Pufferlösungen, ihre Wirkung auf die Spirogyr Zellen, Yamaha. R. **95**, 255
Pufferung und Pufferindex, Kubelka u. a. R. 9 237

Quarzfäden, dünne, ihre Elastizitätseigenschafte Reinkober. R. **95**, 338
Quecksilber, seine Bewegung in einer Kapilla röhre, Yarnold. R. **94**, 107
— Übersensibilisierung, Tull. R. **94**, 119
Quellung, ihre Wirkung auf die Respiration d Erythrozyten, Hunter. R. **95**, 345
— von Zelluloseblättern, Richter u. a. R. **94**, 23

Radioaktive Untersuchungen an Lösungen un Pulvern, Lieseberg. R. **94**, 231
Reagenzien, chemische, ihre Prüfung auf Reinhei Marck. B. **95**, 129
Reaktionen, chemische, in sehr verdünnten wässe rigen Lösungen, Karaoglanov. O. **95**, 43
Reaktionsarten, chemische, und deren Systematik Hüttig. O. **94**, 258
Reaktionswärme saurer bzw. alkalischer Phenol Formaldehydgemische, Manegold und Petzoldt O. **94**, 284
Rechnung. Operatorenrechnung nebst Anwendunge in Physik und Technik, Wagner. B. **94**, 126
Reflexion unter Einfluß von Teilchengröße un Brechnungsindex, King. R. **94**, 231
Reibungskoeffizient von Flüssigkeiten, Same shima u. a. R. **94**, 108
Reizung, elektrische, der Froschhaut als Ursache de sekretomotorischen Reaktion, Motokawa. R **94**, 364
Rhythmische Fällungen, s. Liesegangringe
Ribonuklease, kristalline, Kunitz. R. **94**, 363
— — Molekulargewicht und Elektrophorese, Rothen. R. **94**, 359
Riechen als analytische Methode, Nielsen. R **95**, 252
Rizinusöl, seine Dehydrierung, Forbes u. a. R **95**, 338
Röntgenröhre. Konstruktion einer 10 kW-Drehanodenröntgenröhre und die Struktur von Salzlösungen, Beck. R. **95**, 340
Röntgenstrahlen und photographische Umkehr Baltzer u. a. R. **95**, 347

Röntgenstrahlenwirkung auf Kolloide und Zusammenhang zwischen Kolloidstabilität und Strahlenempfindlichkeit, Matur. R. **94**, 110
Rostschutzfarben, Scheifele. R. **95**, 347
Rumpometrische Messungen, ihre Auswertung. R. **94**, 122

Salben für Gewerbeschutz, Hopf. R. **94**, 239
Salzlösungen, ihre Struktur, Beck. R. **95**, 340
Saponinwirkungen auf Pflanzenzellen, Thren. R. **94**, 367
Sauerstoff in fester Lösung in metallischem Zirkon, seine Elektrolyse, de Boer u. a. R. **94**, 112
Schädlingsbekämpfung. Verteilung des Nikotins zwischen Wasser und Erdölen, Norton. R. **95**, 259
Scherelastizität an der Oberfläche von Suspensionen und Solen, insbesondere von Fibronogenlösungen, Grüning. O. **94**, 164
Schichtstoffe, ihre Festigkeitseigenschaften, Schuhmann u. a. R. **95**, 261
Schlacken. Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und Flüssigkeitsgrad von Hüttenschlacken sowie ihre technische Bedeutung, Hellbrügge u. a. R. **95**, 347
Schließzellen, ihre Reaktion auf Kohlensäure und Sauerstoffentzug, Freudenberger. R. **94**, 367
Schmierfette auf Kalkbasis, Fließcharakteristiken, Blott u. a. R. **95**, 257
Schmierfilm, Wirkung der Temperatur, Tabor. R. **94**, 109
Schmieröle s. Öle
Schutzmittel, synthetische organische, für Pflanzen, neuere Patente, Waeser. P. B. **94**, 128
Schwachsinn, angeborener, Kreislaufstörungen in seiner Ätiologie, Hallervorden. R. **94**, 115
Schweinehaut, ihr Verhalten bei der Salzung, Hausam u. a. R. **94**, 120
Schwerspat, seine Reduktion mit Kohlenstoff in Abhängigkeit vom Zerteilungsgrad, Müller u. a. R. **94**, 118
Sehen, Grundvorgänge, v. Studnitz. R. **95**, 345
Seifen—Kresol—Wasser, Kolloidchemie dieser Systeme: Viskosität von Na- und K-Stearatlösungen in Gegenwart einiger Phenole, Angelescu und Manolescu. O. **94**, 319
Seifenlösungen, verdünnte, ihre Konstitution: Hydroxylionenaktivität der Natriumlauratlösungen bei 20°, Ekwall und Lindblad. O. **94**, 42
Sekrethaare der Iresine, Küster. R. **95**, 254
Sekretomotorische Reaktion, aktive Flüssigkeitsbewegung der Froschhaut auf elektrische Reizung, Motokawa. R. **94**, 364
Serum. Proteolyse von Immunseren durch Pepsin bei schwach saurer Reaktion, Schultze. R. **94**, 374
Serumeisenbestimmung, ihre Methodik: Eisen-Phenanthrolin-Verbindung, Schmidt. R. **94**, 361
Serumglobulin, polarographische Darstellung seines Fällungsoptimums, Schmidt. R. **94**, 362
Serumproteine, ihre Antithrombinwirkung und deren Beziehung zur Metathrombinbildung, Wöhlisch u. a. R. **94**, 374
— mit besonderer Rücksicht auf die Blutgruppen, Gróh. O. **94**, 1
Silberhydrosol, seine Bildung durch Licht, Yagi. R. **95**, 120
Silikate. Reaktion zwischen Kupfersulfat und Natriumsilikat, Anderson u. a. R. **94**, 231
Silikose, Reihenuntersuchungen bei Arbeitern des Schauinslandbergwerkes, Winterer. R. **94**, 366
Silikosefrage, mineralogisch untersucht, Hellmers u. a. R. **94**, 116
Silizium, Silikate, Silikose, Giese. R. **94**, 365
Skelett, Geschwindigkeit seiner Erneuerung, Hevesy u. a. R. **94**, 365
Sojabohneneiweiß-Dispersionen in Formaldehydlösungen. Herstellung und Anwendung, Smith u. a. R. **95**, 259
Spinnbad, Zusatz von Weichmachern beim Flachs-Naßspinnen, Biczysko. R. **94**, 237
Spirulinen, ihre Bewegungen, Lanz. R. **94**, 367
Stabilität der Kolloide im Zusammenhang mit ihrer Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlung, Matur. R. **94**, 110
Stahl, rostfreier, sein Oxydfilm, Tokumitu. R. **94**, 230
Staphylokokken- und Subtilisbakteriophagen, ihr Verhalten gegenüber der Blut-Liquor-Schranke, Burckhardt. R. **94**, 114
Stärke, ihr relatives Reduktionspotential, Kerr. R. **94**, 231
— rohe, ihr Verhalten gegenüber Diastase in Gegenwart von Eiweißfilmen, Gortner u. a. R. **94**, 359
— und Glykogen in komprimierten Flüssigkeiten, Ebbecke u. a. R. **94**, 360
— ungekochte, ihre Verdaulichkeit, Heupke u. a. R. **95**, 350
Stärkeforschung mit Elektrodialyse und Elektrophorese, Samec. S. R. **94**, 350
Stärkekorn, sein Wachstum und seine Korrosion in Verbindung mit unserer heutigen Kenntnis der mikroskopischen und chemischen Organisation, Badenhuizen. R. **94**, 233
Stärkepaste, ihre Veränderung durch Bestrahlung mit Ultraschall, Ono. R. **94**, 110
Staub. Akute Vergiftungen beim Tier durch intraperitoneale oder intratracheale Zufuhr von Staub, Tollman u. a. R. **94**, 375
— Faserstaubexplosionen, Geck. R. **94**, 235
— Feinstäube im sublichtmikroskopischen Gebiet, Meldau. R. **94**, 124
— Röntgenfeinstruktur-Untersuchungen an Porzellanstaublungen, Gärtner. R. **95**, 253
— Siebung, Windrichtung und Trübungsmessung und ihre Bedeutung für die Beurteilung von Flugstaubeinwirkungen, Löbner. R. **94**, 375
— und Nebelabscheidung an Trockenfiltern, Witzmann. R. **94**, 240
— Ursachen und Nutzanwendung aus Beobachtungen von Verpuffungen in einer Braunkohlen-Staubvoranlage, Müller. R. **95**, 353
Staubtechnik. Hauptvorträge auf der Arbeitstagung des Fachausschusses für Staubtechnik des Vereins Deutscher Ingenieure am 16. 1. 1941 in Berlin. R. **94**, 227
Staubwolken aus Aluminiumstaub und Quarz, ihre Explosionsfähigkeit, Mason u. a. R. **95**, 346
Steinsalz, blaues, Petterson. R. **95**, 253
— Sylvin und Anhydrit, ihre Rekristallisation, Golusda. R. **95**, 121
Sterilisation. Wirksamkeit des Kaltsterilisations-Verfahrens Schweizers, Meyer. R. **94**, 366
Stickstoff, Eiweiß und Eiweißfraktionen, ihre Photometrie, Jendrassik u. a. R. **94**, 361
Stoffwechsel. Aufnahme anorganischer Elektrolyte durch den Krebs, Maluf. R. **94**, 363

Strahlenwirkung auf Drosophilaeier, Langendorff u. a. R. **95**, 346
Stroh von Getreide als Rohstoff zur Herstellung von Papier- und Kunstfaserzellstoffen, Jaime u. a. R. **95**, 338
Strontiumsulfid, seine Zerstörung, Streck. R. **94**, 239
Struktur des Kautschuks, Houwink. O. **95**, 303
— kolloider Systeme. Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft in Dresden am 20./21. Juni 1941. N. **95**, 1, 137
— — — Molekulare Ordnungszustände und einige durch sie bedingte Eigenschaften in makromolekularen Stoffen mit Faden- und Netzstruktur, Müller. O. **95**, 138
— polierter Metallflächen, Dobinski. R. **95**, 338.— Bemerkungen dazu, Plessing. R. **95**, 338
— von Salzlösungen, untersucht mit einer Drehanodenröntgenröhre, Beck. R. **95**, 340
Strukturdarstellung bei Bakterien mit dem elektrischen Elektronen-Übermikroskop, Jakob u. a. R. **95**, 353
Strukturempfindlicher photochemischer Effekt an Schichtgittersubstanzen, Hedvall, Wallgren und Månsson. O. **95**, 33
Sulfanilamide, ihre Verteilung im Blut, Simesen. R. **95**, 344
Sulfide und Selenide von Schwermetallen, Photoleitfähigkeit ihrer Halbleiterschichten. R. **95**, 120
Sulfitzellstoff, Einfluß der Art der Bleiche auf seine Leimbarkeit, Burgstaller u. a. R. **95**, 349
Sulfonierungs- und Nitrierungsreaktionen, durch Borfluorid befördert, Thomas u. a. R. **95**, 252
Sulfosäuren, alkylierte aromatische, Hetzer. R. **95**, 350
Supersorbon-Verfahren, Schindel. R. **95**, 260
Suspensionen von Ellipsoiden, ihre elektrische Leitfähigkeit und Beziehung zur Untersuchung von Vogel-Erythrozyten, Velick u. a. R. **95**, 251

Tabak. Stärkebildung in der Tabakpflanze bei Kalimangel, Day. R. **94**, 115
Tabakmosaikvirus, elektronenmikroskopische Untersuchung seiner Präzipitinreaktion mit Kaninchenantiserum, v. Ardenne u. a. R. **95**, 341
— s. a. Virus
Tabakrauchen und Nikotinaufnahme, Wenusch. R. **95**, 351
Tabaksucht, Gebrauch von Filtern, Roffo. R. **94**, 117
Tabakuntersuchungen, Wenusch. R. **95**, 351
Tablettieren der Kunstharzpreßmassen, Blache. R. **95**, 261
Teer, seine Gewinnung und Verarbeitung, Borrmann. B. **95**, 129
— und Pech. Eine begriffliche Betrachtung, Mallison. R. **94**, 122
— s. a. Kohlenteer
Teilchengröße, ihre Bestimmung durch Wärmebewegung an Aerosolen, Winkel u. a. R. **94**, 110
— und Brechungsindex, ihre Wirkung auf die Reflexion, King. R. **94**, 231
Teilchenzählung im Spalt-Ultramikroskop, Hilfsmittel, Spengler und Hirschmüller. O. **94**, 29
Textilhilfsmittel alkylierte aromatische Sulfosäuren, Hetzer. R. **95**, 350
— synthetische, Mehta u. a. R. **94**, 121
Textilien. Verwendung der Werkstoffe in der Textilveredelungsindustrie, Peter. R. **94**, 125
Textilveredlung und der Begriff „hydrophob" R. **95**, 257
Thermodynamische Messungen an hochelastischen Faserstoffen, Wöhlisch. O. **95**, 296
Thiochrom, ein fluoreszierender Vitalfarbstoff f Pflanzengewebe, Schopfer. R. **95**, 353
Thrombokinasewirkung, Theorie, Wöhlisch R. **94**, 373
Ton, Einfluß seiner kolloiden Eigenschaften auf d Kalandrieren von Büttenpapieren, Rowlan u. a. R. **95**, 349
Tone, ihr kolloides Verhalten in Beziehung zu ihr Kristallstruktur, Ford u. a. R. **94**, 112
— Korngrößenverteilung in Blauschlick und rote Ton in den feinsten Fraktionen, Correns. **94**, 112
— und Amine in Farbreaktion, Hauser u. a. **94**, 236
Tonige Bindemittel, Bedeutung ihrer Quellfähigke für Gießereisande, Endell u. a. R. **95**, 256
Transpirationsstrom in Parenchymen, seine l mineszenzmikroskopische Analyse, Strugger. **94**, 115
Trocknung durch Vermikulit, Hansen u. a. **95**, 260
Trypsin-Pepton aus Stierhoden ein voller Ersatz f die Hottinger-Stammbrühe aus Stierhoden in d Diagnostik der Typhus-Paratyphus-Enteriti Gruppe, Hohn. R. **94**, 113
Tumorgewebe, seine Verdaulichkeit durch norma Enzyme: Verhalten von Tumorproteinen gege Pepsin und Trypsin, Bayerle. R. **94**, 371; **95**, 12
Tumorzellen und normale, einige ihrer Bestand teile, Claude. R. **94**, 115
Tungöl, seine Polymerisation, Tatimori. R. **95**, 35
Turgordruck einer Einzelzelle, seine Bestimmun mit dem Manometer, Arens. R. **94**, 235

Übermikroskop. Das Jochlinsen-Übermikrosko und einige Anwendungen in der Kolloidchemi Kinder. O. **95**, 326
— für 220 kV Strahlspannung, Müller und Ruska O. **95**, 21
Übermikroskopische Untersuchung des Zusam menhangs zwischen Deckkraft und Kristallgrö bei Pigmenten, Schmieder. O. **95**, 29
— Untersuchungen und Interferenzaufnahmen a einer temperaturbeständigen, haltbaren Träge schicht, Haß und Kehler. O. **95**, 26
Übermolekülbildung in Grenzflächen, Dunken Fredenhagen und Wolf. O. **95**, 186
Ultramikroskop. Hilfsmittel bei der Teilchen zählung im Spalt-Ultramikroskop, Spengler un Hirschmüller. O. **94**, 29
Ultraschall, seine Absorption im menschlichen Ge webe und deren Abhängigkeit von der Frequenz Pohlmann. R. **95**, 344
Ultraviolette Strahlen, Schutzwirkung von Ka liumsalzen gegen ihren Einfluß auf Hefen, Kon drat'jewa. R. **95**, 254

Vakuolenkontraktion, Küster. R. **94**, 366
Verdaulichkeit von Tumorgewebe durch normal Enzyme: Verhalten von Tumorproteinen gege Pepsin und Trypsin, Bayerle. R. **94**, 371; **95**, 12
Vererzungs-, insbesondere Vergoldungserscheinun gen an Pflanzenzellen, Küster. R. **94**, 240
Vergiftungen, akute, beim Tier durch intraperi toneale oder intratracheale Zufuhr von Staub Tollman u. a. R. **94**, 375

Vermikulit, Wasserdampfabsorption und daraus zu gewinnende Kieselsäure, Hansen u. a. R. **95**, 260
Virus der Elektromelia infectiosa, experimentelle Untersuchungen, Jahn. R. **94**, 114
— Dimerisation von Tabakmosaikvirus, Pfankuch u. a. R. **95**, 124
— Entstehung, biologische und physikalisch-chemische Charakterisierung von Röntgen- und γ-Strahlen induzierter „Mutationen" des Tabakmosaikvirusproteins, Pfankuch u. a. R. **94**, 372
— Erregerfrage des Lymphogranuloma inguinale, Schmidt-La Baume u. a. R. **94**, 125
— Isolierung eines pathogenen Ultravirus aus Kaninchen, die mit Filtraten virulenter Typhusbazillen geimpft wurden, Magrassi u. a. R. **94**, 365
— Löslichkeitsstudien an gereinigtem Tabakmosaikvirus, Loring. R. **94**, 363
— Struktur der „kristallinen Aggregate" des Tabakmosaikvirus-Proteins, Kausche u. a. R. **94**, 370
Virusarten, ihre Trockenkonservierung, Kaiser. R. **94**, 114
— unter Einfluß von Joddämpfen, Kaiser. R. **94**, 114
Viruskrankheiten, Bedeutung der Adsorption für die aktive Immunisierung, Schmidt. R. **94**, 114
Virusprotein, seine Inaktivierung im Samen von Nicotina tabacum Samsum, Kausche. R. **94**, 365
Viruseproteine der Tabakmosaik-Gruppe, ihre Spaltung, Pfankuch. R. **95**, 125
— Trübungsmessungen bei verschiedenen Aziditäten, Pfankuch. R. **94**, 371
Viskosefasern, ihre Alkalilöslichkeit in Abhängigkeit von der Streckung, Eckert u. a. R. **94**, 237
Viskoseverfahren für Kunstseide und Zellwolle, Götze. B. **95**, 126
Viskosität der Lösungen polymerisierter Methakrylsäureester, Strain. R. **95**, 257
— des Glases, eine auffallende Erscheinung, Pietenpol u. a. R. **94**, 118
— ihre Konzentrationsabhängigkeit bei Azetylzellulose, Takei und Erbring. O. **95**, 207
— ihre Konzentrationsabhängigkeit bei organischen Hochpolymeren, Takei und Erbring. O. **95**, 322
— ihre Temperaturfunktion am Beispiel der Lösungen von Anilin-Formaldehydharzen in Kresol, Scheele, Steinke und Avisier. O. **95**, 74
— neues Verfahren zu ihrer Bestimmung bei hohen Schubspannungen und definierten Schergeschwindigkeiten, Wachholtz und Asbeck. O. **94**, 66
— und Molekulargewicht bei Kettenpolymeren, Meyer. O. **95**, 70
— und Molekularstruktur, Mark u. a. R. **94**, 359
— von Lösungen, Einfluß der Brown'schen Bewegung Simha. R. **94**, 231
— von Na- und K-Stearatlösungen in Gegenwart einiger Phenole, Angelescu und Manolescu. O. **94**, 319
— von Oberflächen, Becker. R. **94**, 359
Viskositätsmessungen, ihre Bedeutung für die Zellulosechemie, Staudinger. R. **94**, 238
Viskositätsverhalten von Faden- und Kugelmolekülen, insbesondere Glykogen und Stärke, in komprimierten Flüssigkeiten, Ebbecke u. a. R. **94**, 360
Viskositätsverhältnisse in den konzentrierten Lösungen von Kunstharzen aus Anilin und Formaldehyd, Scheele, Steinke und Avisiers. O. **94**, 294
Vitaide, Schätzung ihres Molekulargewichtes, Lepeschkin. R. **94**, 367
Vitamin-A-Stoffwechsel, Schairer u. a. R. **95**, 353
Vitamin-B-Komplex, Tange u. a. R. **94**, 364
Vitamin-C-Gehalt von Pflanzen, Tüpfelreaktionen zur Orientierung, Weber. R. **94**, 234
Vulkanismus, sein Gesetz, v. Wolff. R. **95**, 341

Wachs s. Bienenwachs
Wachsindustrie, Taschenbuch, Buchner u. a. B. **95**, 129
Wachstum menschlicher embryonaler Gewebskulturen unter Einfluß von Serum junger und alter Menschen, Weitzmann. R. **94**, 232
Wandpigment bei Phycomyces, Schopfer. R. **94**, 116
Wärmebewegung, ihre Messung an Aerosolen und ihre Verwendung zur Teilchengrößenbestimmung, Winkel u. a. R. **94**, 110
Wäscherei und Natriummetaphosphat, Gilmora u. a. R. **94**, 239
Waschmittel, Bestimmung ihres Rußtragevermögens, Liesegang. R. **94**, 239
— chemisches, nach Stoddard, Entwicklung von Ranzidität, Smith u. a. R. **95**, 351
Wasser. Bestimmung der Zellulose-Abbaufähigkeit natürlicher Gewässer, v. Brandt. R. **95**, 252
— Entfernung von Kieselsäure, Behrman u. a. R. **95**, 352
— — von Kieselsäure auf kaltem Wege, Betz u. a. R. **94**, 240
— Kalziumkomplexe von Natriumhexameta- und tripolyphosphat, Rudy u. a. R. **95**, 352
— leichtes und schweres, Schnelligkeit der Adsorption seiner Dämpfe durch Magnesia, Ishikawa u. a. R. **94**, 107
— seine Weichmachung. Ladungssinn kolloider Teilchen von $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ und $CaCO_3$, Larson u. a. R. **95**, 260
— theoretische Grenzen des Kalk-Soda-Verfahrens für seine Weichmachung, Larson u. a. R. **95**, 260
— s. a. Abwasser
Wasserbehandlung, ihre Kolloidchemie, Hopkins. R. **95**, 352
Wasserpflanzen, ihre Osmoregulation, Geßner. R. **94**, 116
Wasserstoff, seine Adsorption auf reduziertem Nickel, Shun-Jiyima. R. **95**, 120
Wolkenoberflächen und Explosionswellen, Schmauß. R. **94**, 113
Wolle, Aufbau und Reaktionsfähigkeit, Elöd, Nowotny und Zahn. O. **95**, 81
— gefärbte, ihre Quellung, Elöd u. a. R. **94**, 120, 236
— ihre Reaktionsfähigkeit, Elöd u. a. R. **94**, 238
— papainverdaute, ihre Oxydation, Strain u. a. R. **95**, 343
— Reaktionsfähigkeit des Keratins der Schafwolle, Schöberl u. a. R. **95**, 125
Wundentzündung beeinflußt das Kernquellungsvermögen, Deloffre. R. **94**, 364
Wurzel, Wirkung und Wanderung des Wuchsstoffes, Amlong. R. **95**, 254

Xylose, Askorbinsäurebildung des B.-prodigiosus, Büsing u. a. R. **94**, 372

Zähigkeit, anomale, von Lösungen, Boedeker. O. **94**, 161
Zahnbein, seine polarisationsoptische Erforschung, Schmidt. S. R. **94**, 203
Zähne. Tod und Zahnheilkunde, Fischer. B. **95**, 354

Zelle. Bestimmungen des Turgordruckes an einer Einzelzelle mit dem Manometer, Arens. R. **94**, 235
— Einfluß der γ-Strahlen auf ihre Permeabilität, Petrová. R. **94**, 366
— ihre Stellung im Stoffwechselaustausch mit der Umgebung und die gerichtete Permeabilität, Huf. R. **95**, 121
— lebende pflanzliche, ihre Stoffaufnahme: Versuche mit Rhodaminen, Drawert. R. **94**, 235
— Saponinwirkungen auf Pflanzenzellen, Thren. R. **94**, 367
— Sekrethaare der Iresine, Küster. R. **95**, 254
— Submikroskopischer Bau der Pankreaszelle, Ries. R. **95**, 254
— Wirkung des Bors auf Helodea canadensis, Macke. R. **94**, 235
— Wirkung verschiedener Pufferlösungen auf die Spyrogyra-Zellen, Yamaha. R. **95**, 255
Zellen. Beeinflussung des Kernquellungsvermögens durch Wundentzündung, Deloffre. R. **94**, 364
— Bestandteile von normalen und Tumorzellen, Claude. R. **94**, 115
— des Stratum desquamans der menschlichen Epidermis, ihre innere Struktur, Wolf. R. **94**, 240
— Flureszenzmikroskopische Untersuchungen über die Aufnahme und Speicherung des Akridinorange durch lebende und tote Pflanzenzellen, Strugger. R. **94**, 232
— lebende, in der Teilung experimentell untersucht, Wada. R. **94**, 232
— — und tote, ihre Streuung und Schätzung des Molekulargewichts der Vitaide, Lepeschkin. R. **94**, 367
— Mikrurgische Studien an Borraginoideen-Zellen, Hofmeister. R. **94**, 367
— Mizellierung der Turgeszenz- und Wachstumsmechanismen der Pflanzen, Ziegenspeck. R. **94**, 234
— Myelinfiguren an lebenden Pflanzenzellen, Küster. R. **95**, 254
— pflanzliche, ihre Vitalfärbung mit Neutralrot, Strugger. R. **94**, 116
— pflanzliche, schädigende Wirkung von Hexamethylentetramin und sein Permeiervermögen, Ganzinger. R. **94**, 234
— reproduktive, bei den Tieren, ihr Ursprung, Brien. R. **95**, 342
— Vererzungs-, insbesondere Vergoldungserscheinungen an Pflanzenzellen, Küster. R. **94**, 240
— Wasserpermeabilität des Drüsenepithems von Saxifraga, Hofmeister. R. **94**, 233
Zellinhalt, seine fluoreszenzmikroskopische Darstellung, insbesondere des Cytoplasmas und des Zellkerns, Bukatsch u. a. R. **94**, 234
Zellkern, bestrahlter, Wottge. R. **94**, 365
Zellphysiologische Beobachtungen an Hookeria lucens (L.) Sm., Biebl. R. **95**, 254
Zellstimulierung, Popoff. R. **95**, 342
Zellstoff, ein neuer hochwertiger: Der Kaliumsulfat-Zellstoff, Brintzinger. O. **95**, 212
— s. a. Sulfitzellstoff
Zellstoffe, pentosanarme, und Furfurol, ihre Gewinnung aus Rotbuchenholz, Jayme u. a. R. **94**, 237
— Stand der heutigen Qualitäts-Zellstoffe, Müller-Clemm. R. **94**, 376
Zellulose: Äthylzellulose, Koch. R. **94**, 126
— Vergleich von Endgruppenbestimmung und Viskosität, Heß u. a. R. **94**, 121
— hydrokolloide, und Zellulosehydrosole, Halle. O. **94**, 310
— s. a. Azetylzellulose, Hydratzellulose
Zelluloseabbaufähigkeit natürlicher Gewässer, v. Brandt. R. **95**, 252
Zelluloseblätter, ihre Quellung, Richter u. a. R. **94**, 238
Zellulosechemie und Viskositätsmessungen, Staudinger. R. **94**, 238
Zelluloseester zweibasischer organischer Säuren, Mahn u. a. R. **95**, 350
Zellulosefasern, natürliche und künstliche, vergleichende Studien, insbesondere die Eigenschaften im nassen Zustand, Schwertassek. R. **95**, 25
Zellulosefibrillen, Variation ihrer Durchmesser, Bailey u. a. R. **95**, 350
Zelluloselösungen unter Lichteinfluß, Steure. R. **94**, 238
Zellulosemembran der Baumwollfaser, ihre kristallare Struktur, Barrows. R. **94**, 238
Zellulosemembranen in Baumwollfasern, ihre Lamellenstruktur, Barrows. R. **95**, 254
Zellulosetafeln, ihre Quellung. Einfluß der Temperatur und der Konzentration von NaOH-Lösungen, Richter u. a. R. **95**, 350
Zellulosexanthogenat, seine mizellare oder makromolekulare Reaktionsweise, Bredée. O. **94**, 81. Bemerkungen dazu, Schramek. O. **94**, 92. Lieser. O. **94**, 96
Zellwände, sekundäre, Wegsamkeit ihres Intermizellarsystems, Pfenniger u. a. R. **94**, 233
Zellwolle, ihre Hochveredlung, Götze. R. **95**, 34
Zellwollfasern, Gebrauchswert-Ermittlung, Dillenius. R. **95**, 348
Zellwollgewebe, ihre Hydrophobisierung, Pfleiderer u. a. R. **94**, 238
Zellwoll-Wirtschaft, Deutsche, Handbuch, Hillfrich. B. **95**, 355
Zellwolle und Kunstseide nach dem Viskoseverfahren, Götze. B. **95**, 126
Zement und Beton, mineralogische und petrographische Probleme bei ihrer Herstellung, Obernauer. R. **94**, 236
Zink und Zinklegierungen, besonders die Korrosion, Bayer. R. **95**, 255
Zinksulfid, spießförmiges, in Form von Wurtzit als Pigment, Depew u. a. R. **95**, 256
Zinnschichten, supraleitende, ihre optische Absorption, Hilsch. R. **95**, 338
Zirkon, seine Dichte und Struktur, v. Stackelberg u. a. R. **94**, 112
Zoosporen bei Phytophthora infestans, Einfluß von Elektrolyten und Nichtelektrolyten auf ihre Sporangienkeimung und Differenzierung, Krüger. R. **94**, 232
Zucker s. Holzverzuckerung
Zuckersäfte, Einfluß der Temperatur auf ihren Kolloidgehalt, Spengler. R. **95**, 352

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.

Mitteilungen

der

KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

April 1941

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Deutsches Forschungsinstitut für Kunststoffe, Frankfurt a. M., zur Zeit Jena, Schillerstraße 5.

Hoch, Dr. A., Forschungslaboratorium der Mitteldeutschen Spinnhütte Celle.

Imre, Prof. Dr. L., Physik.-Chem. Insitut, Kolozsvar (Ungarn).

Tagesnachrichten

Aachen. Prof. Dr. E. Jenckel, Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalischeChemie, Berlin, wurde mit der Wahrnehmung des Lehrstuhls für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde an der Technischen Hochschule Aachen beauftragt.

Berlin. Geheimrat Prof. Dr. Arthur Wehnelt, der bekannte Physiker, vollendete am 4. April sein 70. Lebensjahr.

Dr.-Ing. E. Siebel, Technische Hochschule Berlin, Präsident des Staatlichen Materialprüfungsamts, wurde für die Dauer seiner Zugehörigkeit zum Lehrkörper einer deutschen wissenschaftlichen Hochschule zum Honorar-Professor ernannt.

Breslau. Dr. med. habil. H. Vollmer, Breslau, Dozent für Pharmakologie und experimentelle Therapie an der Universität Breslau, wurde zum a. o. Prof. ernannt.

Erlangen. Dr. F. Henrich, emer. o. Prof. für analytische Chemie der Universität Erlangen, beging am 18. März seinen 70. Geburtstag.

Frankfurt a. M. Dr. phil. habil. J. Stauff wurde zum Dozenten für physikalische Chemie ernannt.

Gießen. Dr. med. habil. H. Kreitmair, Dozent für Pharmakologie und Toxikologie an der Universität Gießen, wurde zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Hannover. Geh. Rat Prof. Dr. K. Seubert feierte am 6. April seinen 90. Geburtstag.

Innsbruck. Dr. K. Morsch, Dozent für organische Chemie an der Universität Innsbruck, ist am 23. März verstorben.

Jena. Dr. A. Köhler, Honorar-Professor für Mikrophotographie und Projektion an der Universität Jena, viele Jahre Mitherausgeber der Zeitschrift für Instrumentenkunde, feierte am 4. März seinen 75. Geburtstag.

Kolozsvar (Klausenburg). Doz. Dr. L. Imre wurde zum Professor der Physikalischen Chemie ernannt.

Prag. Privatdozent Dr.-Ing. H. Truttwin wurde zum Dozenten für Organisch-chemische Technologie an der Deutschen Karls-Universität in Prag ernannt.

Dozent Dr. habil. H. Waldmann, Deutsche Karls-Universität Prag, wurde zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Privatdozent Dr. H. Wildner, Studienrat an der höheren landwirtschaftlichen Schule in Kaaden, wurde zum Dozenten für das Fach landwirtschaftl.-chemische Technologie der Fakultät Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer der Deutschen Technischen Hochschule Prag ernannt.

Die Arbeitsgruppe für anorganische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker im NSBDT. veranstaltet am 15. und 16. Mai 1941 in Prag eine Arbeitstagung. Hauptthema: Seltene Erden.

Stuttgart. Dr.-Ing. habil. E. Scheil, Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart, wurde beauftragt, in der Abteilung für Chemie der dortigen Technischen Hochschule das Gebiet heterogene Gleichgewichte in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Dr.-Ing. habil. G. Schmid, Technische Hochschule Stuttgart, wurde zum Dozenten neuer Ordnung in der Fakultät für Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer ernannt.

Wetzlar. Dr. h. c. E. Leitz, Inhaber und Betriebsführer der Optischen Werke Ernst Leitz G. m. b. H., Wetzlar, feierte am 1. März seinen 70. Geburtstag.

Würzburg. Dr. phil. habil. W. Bockemüller, Dozent für Chemie, wurde zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Mai 1941

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der März-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Müller, Prof. Dr.-Ing. Friedrich, Direktor des Instituts für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Dresden A 24, Langemarckstr. 66b.

Moorforschungsinstitut für das Deutsche Bäderwesen, Franzensbad/Sudetengau.

Bakelite Gesellschaft m. b. H., Erkner-Berlin.

Tagesnachrichten

Berlin. Dr. Schoon, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, habilitierte sich an der Technischen Hochschule Berlin für physikalische Chemie.

Düsseldorf. Prof. Dr. F. Körber, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf, wurde vom Japanischen Metallinstitut die goldene Honda-Denkmünze überreicht.

Erlangen. Dr. phil. Rudolf Hilsch, Professor für Experimentalphysik an der Universität Göttingen, wurde mit der vertretungsweisen Führung des Physikalischen Instituts der Universität Erlangen betraut.

Frankfurt a. M. Prof. Dr. Walther Borsche, Ordinarius für organische Chemie und Direktor des organisch-chemischen Instituts der Universität Frankfurt a. M., wurde auf seinen Antrag von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

In der Sitzung des Großen Rates der DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., am 8. April 1941, übertrug der bisherige Vorsitzende, Prof. Dr., Dr.-Ing. e. h., Dr. phil. nat. h. c. Paul Duden sein Amt an Generaldirektor Dr.-Ing. e. h. Alfred Pott, Gleiwitz.

Prof. Duden wurde wegen seiner Verdienste um die Entwicklung der DECHEMA zum Ehrenmitglied mit Sitz und Stimme ernannt.

Franzensbad. Dr. W. Benade wurde zum Direktor des neu errichteten wissenschaftlichen Moorforschungsinstituts für das gesamte deutsche Bäderwesen in Franzensbad ernannt.

Freiburg i. Br. Dr. Wolfram Erber, Dozent an der Universität Freiburg, wurde beauftragt, die chemische Technologie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Graz. Dr. A. Zinke, a. o. Prof. an der Universität Graz, wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für Organische Chemie, insbesondere Pharmazeutische Chemie, in der Philosophischen Fakultät übertragen.

Halle a. S. Dr. habil. W. Stollenwerk, Bonn, Dozent für Agrikulturchemie, wurde an die Universität Halle berufen.

Innsbruck. Der Reichserziehungsminister verlieh der Universität den Namen Deutsche Alpen-Universität.

Jena. Prof. Dr. Karl Rohmann, außerplanmäßiger Professor für Pharmazie und Lebensmittelchemie, Jena, wurde zum Abteilungsvorsteher an der Anstalt für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena ernannt.

Leipzig. Unser Mitglied Apotheker Dieter Schmaltz ist in den Balkankämpfen gefallen.

Prag. Der o. Prof. für Physik an der Universität Erlangen, Dr. Bernhard Gudden, wurde an die Deutsche Karls-Universität berufen.

Stuttgart. Prof. Dr. O. Graf, Ordinarius für Baustoffkunde und Materialprüfung der Technischen Hochschule und Direktor des Instituts für die Materialprüfungen des Bauwesens, Stuttgart, vollendete am 15. April sein 60. Lebensjahr.

Dr. habil. Albert Kochendörfer wurde beauftragt, die Atomtheorie an der Technischen Hochschule in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Straßburg. Es wurden an die Universität Straßburg berufen: Dozent Dr.-Ing. habil. D. Beischer, Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, unter Ernennung zum außerplanmäßigen Professor. — Prof. Dr. W. Noddack, Ordinarius für Physikalische Chemie an der Universität Freiburg i. Br. — Dr.-Ing. L. Holleck, Dozent für Physikalische Chemie an der Universität Freiburg i. Br.

Die feierliche Eröffnung der Universität Straßburg wird zu Beginn des Wintersemesters 1941/1942 erfolgen. Die nicht zum Heeresdienst eingezogenen, dorthin berufenen Hochschullehrer können aber bereits im Laufe dieses Frühjahrs ihre Forschertätigkeit aufnehmen.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juni 1941

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der April-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch E. Manegold und Th. Steinkopff:
Humann, Alexander, Fabrikbesitzer, Heidenau (Sachsen), Straße der SA 2.

Durch H. Erbring und Th. Steinkopff:
Endell, Prof. Dr. K., Berlin-Wannsee, Am Kleinen Wannsee 30b.

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr.-Ing. e. h. Dr. phil. h. c. C. Matschoß, Technische Hochschule Berlin (Geschichte der Technik; emer.) feierte am 9. Juni seinen 70. Geburtstag.

Brünn. Dr.-Ing. J. Holluta, Technische Hochschule Brünn, wurde zum Dozenten für physikalische und Elektrochemie ernannt.

Danzig. Dr. H. Albers, Technische Hochschule Danzig, wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für Organ. Chemie übertragen.

Frankfurt a. M. Die DECHEMA hat folgende Normblätter auf dem Gebiete der chemischen Laboratoriumsgeräte veröffentlicht: DIN 12 261 Gerade Vorstöße — DIN 12 262 Gekrümmte Vorstöße, als Ersatz für das Normblatt DIN DENOG 46 — DIN 12 395 Reagenzgläser als Ersatz für DIN DENOG 30 — DIN 12 450 Scheidetrichter als Ersatz für DIN DENOG 28 — DIN 12 565 Tropftrichter als Ersatz für DIN DENOG 27 — DIN 12 445 Trichter mit kurzem Stiel — DIN 12 446 Trichter mit langem Stiel (Bunsentrichter) als Ersatz für DIN DENOG 26 — DIN 12 570 Trichterrohr — DIN 12 571 Sicherheitsrohr als Ersatz für DIN DENOG 29 — Neu erschienen sind ferner die Normblätter DIN 12 790 Spindeln, Erläuterungen — DIN 12 791 Laboratoriumsspindeln — DIN 12 792 Betriebsspindeln — DIN 12 793 Suchspindeln.

Gießen. Prof. Dr. Wilhelm Hanle, Göttingen, wurde mit der Vertretung des Lehrstuhls für Experimentalphysik an der Universität betraut.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Göttingen. Dr. habil. Rudolf Grewe, Göttingen, wurde zum Dozenten für organische Chemie ernannt.

Prof. Dr. H. Rein wurde die A. W. von Hoffmann-Gedenkmünze überreicht.

Graz. Dr. phil. habil. Fritz Borgnis wurde zum Dozent für Physik an der Universität ernannt.

Dr. phil. habil. K. L. Kahovec, Technische Hochschule Graz, wurde zum Dozenten für physikalische Chemie ernannt.

Hamburg. Dr. rer. nat. habil. Erwin David wurde zum Dozenten für Physik an der Universität ernannt.

Dr. phil. habil. H. Suess, Hamburg, wurde zum Dozenten für physikalische Chemie ernannt.

Innsbruck. Dem außerplanm. Prof. Dr. Karl Angelo Knorr wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. der Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Universität übertragen.

Jena. Prof. Dr. K. Gleu erhielt den Carl-Duisberg-Gedächtnispreis des Vereins Deutscher Chemiker für 1940.

Karlsruhe i. B. Prof. Dr. A. Kessner, Technische Hochschule Karlsruhe, Sonderbeauftragter beim Reichsminister für Bewaffnung und Munition, Vorsitzender des Deutschen Azetylen-Vereins, stellvertretender Vorsitzender der Dechema, ist am 2. Juni im Alter von 62 Jahren gestorben.

Marburg a. L. Dr. med. habil. Hans Schmidt, Marburg, Leiter des Instituts für experimentelle Therapie „Emil von Behring", wurde unter gleichzeitiger Entlassung aus dem Beamtenverhältnis als außerplanm. Prof. für Hygiene zum Honorarprof. der Universität ernannt.

Prag. Dr. Dr. h. c. J. Arvid Hedvall, Prof. an der Technischen Hochschule Göteborg, wurde für seine Verdienste auf dem Gebiete der Reaktionen zwischen festen Stoffen ehrenhalber zum Doktor-Ingenieur an der Deutschen Technischen Hochschule Prag promoviert.

Stockholm. Prof. Dr. H. v. Euler-Chelpin ist in den Ruhestand getreten.

Stuttgart. Dr. rer. nat. habil. W. Luther, Technische Hochschule Stuttgart, wurde zum Dozenten für das Fach Strahlenbiologie ernannt.

Dozent Dr.-Ing. habil. Friedrich Weibke, Abteilungsvorsteher am Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart, ist am 13. Juni 1941 verstorben.

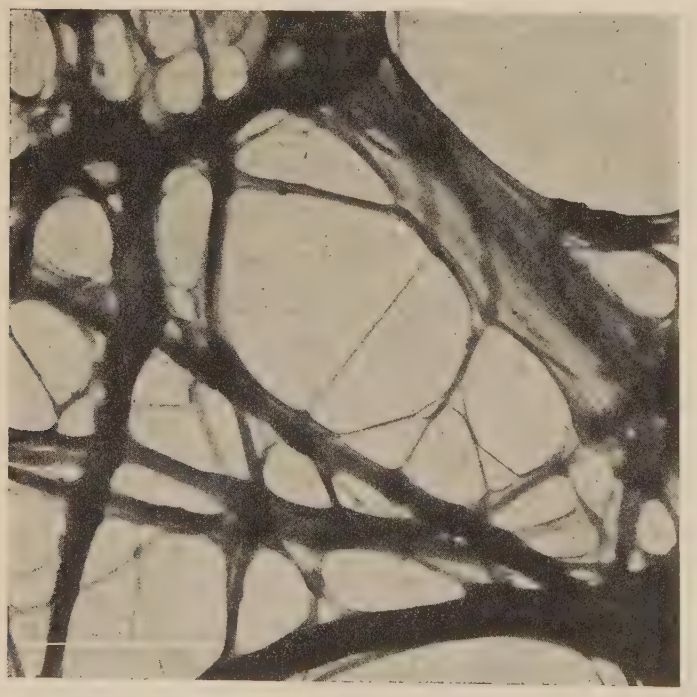
Wien. Prof. Dr. Gerhart Jander, Prof. für Chemie an der Universität Greifswald und Direktor des Chem. Universitätsinstituts, erhielt einen Ruf als o. Prof. für anorgan. und analyt. Chemie an die Technische Reichshochschule in Wien.

Dr. phil. C. Mayr, außerplanm. a. o. Prof. für analyt. Chemie an der Universität Wien, feierte am 10. Juni seinen 60. Geburtstag.

Außerplanm. Prof. Dr. Hermann Schmid, Technische Hochschule Wien, wurde unter gleichzeitiger Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für Physikalische Chemie übertragen.

Prof. Dr. Heinrich Paweck, Technische Hochschule Wien, ist im Alter von 71 Jahren verstorben.

Wiesbaden-Biebrich. Dr. phil. E. Uhlhorn, Wiesbaden-Biebrich, Leiter der chem.-pharmaz. Fabrik Dr. E. Uhlhorn & Co., feierte Anfang Mai seinen 79. Geburtstag und sein goldenes Doktorjubiläum. Die Philosophische Fakultät der Universität Rostock hat ihm aus diesem Anlaß das Doktor-Diplom erneuert.



Fibrillen von Hadernpapier.
Aufnahme mit dem elektrostatischen Übermikroskop der AEG.
Vergr.: 26000 fach.

Soeben erschien:

Zehn Jahre Elektronenmikroskopie

Ein Selbstbericht
des AEG-Forschungs-Instituts

Herausgegeben von
Professor Dr. **Carl Ramsauer,** Berlin

Mit 150 Abbildungen. 127 Seiten. 1941
Steif geheftet RM 4.—

Inhaltsübersicht:

I. Elektronenoptik und Elektronenmikroskopie. — II. Apparaturen und Abbildungen. — III. Emissions-Mikroskopie. — IV. Durchstrahlungs-Mikroskopie. — V. Die Abbildungs-Übermikroskope des Forschungs-Instituts der AEG. — VI. Veröffentlichungen.

VERLAG VON
JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Zu beziehen durch jede Buchhandlung